ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

[illegible]

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

14[illegible]. BAND, [illegible]. HEFT

MIT 15 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 19[illegible] · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juni 19[illegible]

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Wendell M. Latimer und *J. Alston Ahlberg*, Die spezifische Wärme von Bariumnitrat von 15° bis 300° abs. Die Entropie des Nitrations. (Eingegangen am 26. 5. 30.)

E. H. Riesenfeld und *E. Wassmuth*, Über den Verbrennungsvorgang in der Knallgasflamme. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 5. 30.)

J. Gróh und *St. Papp*, Untersuchungen über die Gültigkeit des BEERschen Gesetzes an violetten Lösungen des Jods. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 5. 30.)

J. Gróh und *E. Tobias*, Kinetische Untersuchungen über die Solvatation des Jods und über die sechsatomigen Jodmoleküle. (Eingegangen am 26. 5. 30.)

Hans Euler und *Arne Ölander*, Die Bildung von Acetanilid in wässeriger Lösung. (Eingegangen am 4. 6. 1930.)

Nikolai Schilow, *Helene Schatunowskaja* und *Konstantin Tschmutow*, Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XX. Über den chemischen Zustand der Oberfläche von aktiver Kohle. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 6. 30.)

Bemerkungen zur nichtisotherm-adiabatischen[1]) Calorimetrie. II.

Messgenauigkeit ± 0·0001° bei Temperaturänderungen $\varDelta T < 0{\cdot}1°$.

Von

E. Lange und K. P. Mišćenko.

20. Mitteilung über Thermochemische Untersuchungen[2]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 3. 30.)

Es werden einige methodische Fragen der adiabatischen Calorimetrie bei Temperaturänderungen $\varDelta T < 0{\cdot}1°$ unter Verwendung eines in 0·001° geteilten Beckmann-Thermometers ($^1/_{1000}$ B. Th.) zusammengestellt.

I. Zunächst werden folgende Einzelheiten der Apparatur beschrieben:

1. Das Calorimetergefäss mit dem $^1/_{1000}$ B. Th.
2. Das Aussenbadgefäss mit seinen Einrichtungen.
3. Die Vorratsgefässe für warmes und kaltes Wasser und die dreifach abgestufte Wasserzuflussregulierung zur Aufrechterhaltung der Adiabatik.

II. Zur Erläuterung der Handhabung der Gesamtapparatur werden in Form der Beschreibung eines Versuchsverlaufs geschildert:

1. Die Aufrechterhaltung der Adiabatik im Vor- und Nachgang eines Versuchs.

---

[1]) In der bisherigen Literatur besteht in bezug auf die Unterteilung und Bezeichnung der calorimetrischen Methoden hinsichtlich der Art des inneren Temperaturverlaufs (T_i) und desjenigen der äusseren Umgebung (T_a) während einer Reaktion meist eine andere Gepflogenheit. Gewöhnlich wird zur Charakterisierung nur die Art des Temperaturverlaufs der Umgebung T_a zugrunde gelegt, während auf den Verlauf der Calorimetertemperatur T_i keine Rücksicht genommen wird.

Wir halten es jedoch für zweckmässig, den Verlauf beider Temperaturen zu berücksichtigen. Und zwar lässt sich, je nachdem, ob T_i während der Reaktion eine Änderung erfährt oder durch gleichzeitige, mehr oder weniger vollkommene Kompensation konstant gehalten wird, aus Gründen thermochemischer Klarheit die nichtisotherme Calorimetrie von der isothermen unterscheiden. (Vgl. hierzu Nr. 12, S. 38/39.)

Unabhängig davon ist aus calorimetrischen Gründen, wegen der etwaigen Störung durch Wärmeaustausch zwischen innen und aussen, jedesmal zu unterscheiden, ob die Aussentemperatur stets gleich der Innentemperatur gehalten wird oder nicht: adiabatisches bzw. nichtadiabatisches Verfahren. Wir erhalten somit folgende vier Hauptkombinationen: 1. isotherm-adiabatisch, 2. isotherm-nichtadiabatisch, 3. nichtisotherm-adiabatisch, 4. nichtisotherm-nichtadiabatisch.

[2]) Nummerierte Zusammenstellung der früheren Mitteilungen über thermochemische Untersuchungen von E. Lange und Mitarbeitern in Nr. 19, E. Lange und A. L. Robinson, Z. physikal. Ch. (A) 148, 97. 1930.

2. Desgleichen bei Aufheizung und
3. bei kleinen Wärmetönungen (Verdünnungswärmen).

Die Ergebnisse der verhältnismässig einfachen calorimetrischen Messungen zeigen eine Reproduzierbarkeit von 0·0001°, was sich bisher nur mit Widerstandsthermometern oder Thermoelementen erreichen liess.

Einleitung.

Im Rahmen von methodischen Untersuchungen über die Messung von Wärmetönungen sind in früheren Arbeiten und in einer vor kurzem erschienenen Notiz (Nr. 17) eine Reihe von Erfahrungen mitgeteilt worden, die sich auf die Messung von Wärmetönungen mit Temperaturänderung in der Grössenordnung von 1° erstrecken. Mit dem dabei verwendeten, in 0·01° geteilten Quecksilberthermometer hat sich eine Messgenauigkeit von rund 0·001° erreichen lassen. Eine Steigerung dieser calorimetrischen Messgenauigkeit um das 10fache, also bis auf ± 0·0001°, ist in der Literatur schon mehrfach angestrebt worden. Zu solchen Messungen hat man wohl stets besondere Hilfsmittel, und zwar Widerstandsthermometer[1]) oder Thermosäulen[2]) angewandt. Die dazu nötigen Einrichtungen sind mehr oder weniger kompliziert, andererseits kann jedoch damit die erreichbare Genauigkeit noch wesentlich weiter gesteigert werden. Über solche Messmöglichkeiten von sehr kleinen Wärmetönungen, unter Umständen bis auf $2 \cdot 10^{-7}$ Grad genau, wird in einer im Druck befindlichen ausführlichen III. methodischen Mitteilung (Nr. 21) berichtet werden.

Die vorliegende Untersuchung betrifft die Frage, ob es nicht möglich ist, mit verhältnismässig einfachen Methoden unter Verwendung eines in 0·001° geteilten Beckmann-Thermometers ($^1/_{1000}$ B. Th.)[3]) wenigstens bei kleinen Wärmetönungen ($\Delta T < 0{\cdot}1°$) eine Messgenauigkeit von rund 0·0001° zu erreichen, da eine ganze Reihe von Wärmetönungen Interesse bietet, die gerade in dieser Grössenordnung liegen (z. B. Verdünnungswärmen bei mittleren Konzentrationen). Die Verwendbarkeit solcher $^1/_{1000}$ B. Th. zu Gefrierpunktsmessungen ist schon

---

[1]) Vgl. z. B. H. C. Dickinson und R. Mueller, Bl. Bur. Stand. **3**, 641. 1907. **11**, 571. 1915. S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson und O. Maass, J. Am. chem. Soc. **49**, 935, 1940. 1927. [2]) Über Thermoelemente in Differentialcalorimetern vgl. Literatur bei E. Lange, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **19**, Heft 6. 1928. Ferner bei A. Eucken, Energie- und Wärmeinhalt (Handb. d. Experimentalphysik, Bd. VIII, 1). [3]) Versuche zur Prüfung der Verwendbarkeit eines in $^1/_{5000}$ Grad geteilten Beckmann-Thermometers sind in die Wege geleitet, worüber gegebenenfalls berichtet werden wird.

erprobt[1]) worden; in bezug auf calorimetrische Messungen ist aber mehrfach die Meinung vertreten worden[2]), dass man mit $^1/_{1000}$ B. Th. auch nicht weiter kommt als mit $^1/_{100}$ B. Th.[3]).

Es zeigte sich nun, dass sich dieses Ziel mit bekannten einfachen Hilfsmitteln ziemlich leicht erreichen lässt, sofern man die üblichen Störungen durch Wärmeaustausch mit der Umgebung des Calorimeters nach einer guten adiabatischen Methodik ausschaltet. Dieses adiabatische Verfahren wird bisweilen als wesentlich umständlicher und schwieriger angesehen als die nichtadiabatische Calorimetrie und infolgedessen vielleicht manchen in dieser Richtung Interessierten abschrecken. Der vorliegende Beitrag soll aber zum Ausdruck bringen, dass solche Bedenken sowohl hinsichtlich des Baues der Apparatur als auch vor allem in bezug auf den Betrieb eines adiabatischen Calorimeters unbegründet sind[4]).

Im folgenden werden zunächst eine Reihe von Einzelapparaten beschrieben, woran sich dann in der Form einer Schilderung eines Versuchsablaufs einige allgemeinere Bemerkungen über die Handhabung der Gesamtapparatur anschliessen, da ein solcher Ablauf bisher noch nicht im Zusammenhang beschrieben worden ist.

I. Einzelapparate.

1. Das verwendete Calorimetergefäss mit dem $^1/_{1000}$ B. Th.

Um die auch in der adiabatischen Calorimetrie durch unvermeidliche Fehler in der Adiabatik noch vorhandenen Wärmestörungen seitens der Umgebung so weit wie möglich unschädlich zu machen, wurde als Calorimetergefäss, wie schon in allen unseren früheren Arbeiten, ein unversilberter Dewar-Becher verwendet. Dieser war mit Bleiglätte-Glycerinkitt in einen Messingring mit Flansch eingekittet, auf dem mittels Gummidichtung und grossflächigen Klemmschrauben

---

[1]) E. Schreiner und O. E. Frivold, Naturw. **13**, 859. 1925. Z. physikal. Ch. **124**, 1. 1926. [2]) W. A. Roth im Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 2, S. 1658. 1926. Ferner Nr. 18, S. 352. [3]) Nach Abschluss dieser Untersuchung ist uns das Referat über eine Arbeit von A. Dorabialska (Bl. Acad. Polon., zitiert Chem. Ztrblt. **1930**, I, 1744), bekannt geworden, in der mit einem adiabatischen Mikrocalorimeter mit einem $^1/_{1000}$ B. Th. eine Messgenauigkeit von 0·0002° erreicht wurde. [4]) Zu dieser Überzeugung ist vor allem der eine von uns (K. P. M.) gelangt, nachdem er sich zuvor mehrere Jahre mit der nichtadiabatischen Calorimetrie beschäftigt hat und nun einige Monate Gelegenheit hatte, die adiabatische Calorimetrie kennen zu lernen.

der metallene Calorimeterdeckel wasserdicht aufgesetzt werden konnte. Auf dem letzteren waren eine Reihe von Messingröhren aufgelötet, in denen der elektrische Glaskapillarheizer (Nr. 17), die Adiabatikthermosäule[1]) (an ein Spiegelgalvanometer mit Lichtzeigereinrichtung angeschlossen), ein Kühlerrohr und das BECKMANN-Thermometer stabil eingesetzt waren. Ein Rohr diente für die Durchführung des Zentrifugalglasrührers und ein fünftes, je nachdem, zum Einwurf des Salzes bzw. zur Befestigung der Verdünnungspipette.

Das Thermometer war, wie schon früher (Nr. 1, 2) beschrieben, von einem kühlermantelartigen Glasrohr umgeben, so dass es in seiner herausragenden Länge dauernd von Wasser konstanter Temperatur (aus einem Hilfsthermostat mit einer einfachen Zentrifugalpumpe in Umlauf gesetzt) umströmt war. Die Nachteile, die bisweilen solchen $^1/_{1000}$ B. Th. nachgesagt worden sind, haben sich hier nicht gezeigt oder liessen sich umgehen. Es ist aber notwendig, dass das bei solchen Thermometern meist ziemlich hohe Quecksilberreservoir nicht zu lang ist, so dass das Reservoir noch vollkommen in die Calorimeterflüssigkeit eintaucht. Selbstverständlich darf zwecks Vermeidung von undefinierten, schwankenden Druckeinflüssen das Quecksilberreservoir an keiner Stelle an einem festen Gegenstand, etwa an der Glaswand anliegen. Ein etwaiger Einfluss seitens eines veränderten hydrostatischen Druckes der Calorimeterflüssigkeit ist nicht untersucht worden, da diese Änderungen in unseren Versuchen sehr klein waren. Wir haben es ferner nach unseren Erfahrungen vorgezogen, den bei BECKMANN-Thermometern gebräuchlichen, oberen metallischen Abschluss, der sich mit der Zeit durch das Klopfen lockert, durch einen üblichen Glasabschluss zu ersetzen und der Skala an ihrem unteren statt an ihrem oberen Ende einen festen unverrückbaren Halt zu geben.

---

[1]) Statt der allerdings sehr bequemen Kontrolle der Adiabatik mittels einer Thermosäule und eines gewöhnlichen Spiegelgalvanometers (Empfindlichkeit 10^{-8} Amp./mm/m; erprobte preiswerte Modelle: von M. Edelmann, München, zu $w_i \approx 100\ \Omega$; oder von E. Leybolds Nachf., Köln, zu $w_i \approx 25\ \Omega$) kommt man unter Umständen auch mit den beiden gleich eingestellten BECKMANN-Thermometern im Calorimeterinneren bzw. im Aussenbad aus.

Mangels eines solchen Galvanometers kann man dann zur Kontrolle der elektrischen Aufheizung bei nicht besonders hohen Genauigkeitsansprüchen gute Amperemeter und Voltmeter verwenden. W. A. ROTH, Z. Elektrochem. **36**, 242. 1930 und gleichzeitig H. v. WARTENBERG und N. SCHÜTZA, Z. Elektrochem. **36**, 256. 1930 haben vor kurzem mitgeteilt, dass man unter gewissen Umständen bei der elektrischen Eichung auch mit verhältnismässig einfachen Coulometern auskommt.

Die bei jedem Quecksilberthermometer vorhandene Trägheit in der Fadeneinstellung wurde durch gutes, d. h. stets gleich starkes und gleich gerichtetes Klopfen von oben genügend ausgeschaltet. Zur Ablesung des Thermometers diente ein Fernrohr von etwa 20facher Vergrösserung, das unter Umständen auch durch eine passende Lupe ersetzt werden kann. Auf diese Weise konnte die Fadeneinstellung bis auf $\pm 0{\cdot}00005^\circ$ genau abgelesen werden.

2. Das Aussenbad.

Das dieses eigentliche Calorimetergefäss umgebende Aussenbad bestand in einem etwa 20 Liter fassenden, innen weiss emaillierten und mit einem Seitenfenster versehenen runden Metallgefäss, das seinerseits in einen Holzkasten eingebaut war (Fig. 1). Wärmeisolation dieses Bades nach aussen war somit nur am Boden und an der Seite vorhanden, was für die Einstellung einer definierten Temperatur vollkommen ausreichte. Das Aussenbad konnte durch einen seitlich angebrachten Rührer mit senkrechter Achse und drei dreiteiligen Flügeln intensiv gerührt werden. Zur Vermeidung von Wasserspritzern war auf der Rührerachse, 1 cm unter der Wasseroberfläche, eine Messingscheibe von 10 cm Durchmesser angebracht; ausserdem war dieser Teil des Aussenbades noch von einem ausserhalb des Wassers befindlichen Spritzerschutzblech abgeschlossen. 5 cm unter dem oberen Gefässrand befand sich ein weites Abflussrohr; zur vollständigen Entleerung des Aussenbades diente ein unten befindliches Ablaufrohr mit einem Hahn. Die Temperatur des Aussenbades konnte bei Bedarf mit einem elektrischen Thermoregler konstant gehalten werden, der in üblicher Weise mittels eines Relais mit einer schmalen, in das Bad tauchenden Sofittenlampe verbunden war, vor deren direkter Wärmestrahlung das eingesetzte Calorimetergefäss durch ein zwischengestelltes Metallblech geschützt war.

Die Befestigung des Calorimetergefässes in diesem Aussenbad erfolgte einfach durch ein eingebautes Metallstativ, in dessen Metallring der Ring des Calorimeters mittels eines Bajonettverschlusses fest eingesetzt werden konnte. Das Fenster des Aussenbades und das unversilberte Dewar-Gefäss gestatteten, im Calorimeter vor sich gehende Reaktionen gegebenenfalls zu beobachten, was sich bei fast allen Versuchen sehr bewährt hat (z. B. Nr. 7).

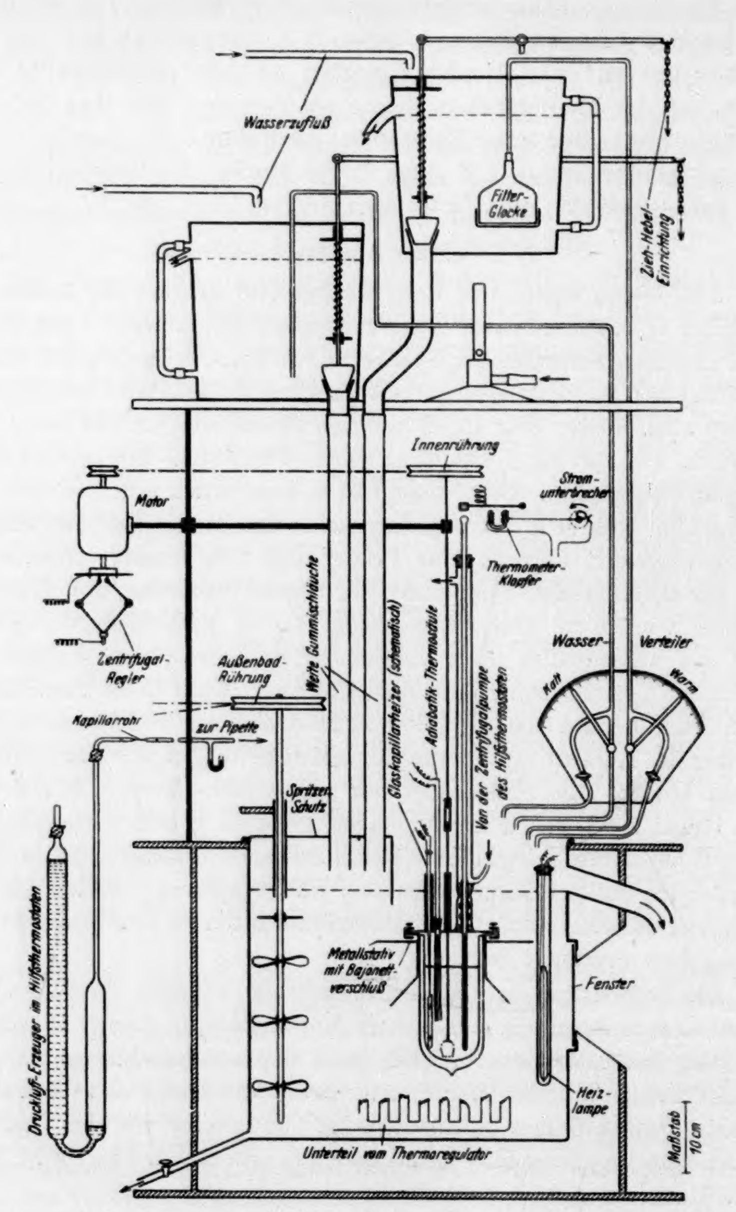


Fig. 1. Calorimeter mit Adiabatikeinrichtung (Warm- und Kaltwasserzufluss).

3. Hilfseinrichtung zur Aufrechterhaltung der Adiabatik.

Die Aufrechterhaltung der Adiabatik geschah, wie schon früher angedeutet, durch geregelte Zufuhr von warmem bzw. kaltem Wasser. Zur möglichst bequemen und genauen Dosierung dieser Wassermengen waren auf einem mit dem Holzkasten verbundenen, etwa 1 m oberhalb der Aussenbadoberfläche angebrachten horizontalen Holzbrett zwei emaillierte (5 Liter) Metallgefässe aufgestellt, die beide mit einem Wasserzufluss, Wasserstandsglas, Überlaufrohr versehen waren. Die Temperatur des zufliessenden und immer zum Teil durch das Überlaufrohr abfliessenden Wassers wurde in dem einen Gefäss durch einen darunter befindlichen Gasbrenner auf etwa 50° gehalten, während in dem anderen Gefäss das Wasser seine Zuflusstemperatur von durchschnittlich etwa 11° dauernd beibehielt.

Die Entnahme dieses wegen des dauernden Durchströmens die genannten Temperaturen ziemlich konstant beibehaltenden Warm- bzw. Kaltwassers erfolgt in der schon früher angedeuteten Weise in dreifacher Abstufung. Einmal befindet sich am Boden jedes Gefässes je ein 3 cm weiter Rohransatz, der durch einen Zughebel schnell geöffnet und wieder geschlossen werden kann. Von jedem dieser Rohre führt ein ebenso weiter, dünnwandiger Gummischlauch in das senkrecht darunter befindliche Aussenbad, wo die Gummischläuche durch eine Öffnung im Schutzblech festgelegt sind. Hiermit kann man bei Bedarf sehr schnell grosse Wassermengen dem Aussenbad zuführen. Zweitens führt aus jedem Reservoir je eine wärmeisolierte Glasrohrleitung zu einem unmittelbar neben dem Aussenbad befindlichen Wasserverteiler (Hahnbrett), wo jede Zuleitung in zwei Leitungen verzweigt ist, deren eine durch einen gewöhnlichen Glashahn und deren andere durch einen besonderen Feineinstellhahn verschlossen werden kann. Dieser letztere Hahn lässt sich leicht aus jedem gewöhnlichen Glashahn herstellen, indem man das Hahnkücken an seinen beiden Bohrlochenden mit einer scharfen Feile beiderseits senkrecht zur Achse etwa $^1/_2$ mm tief einfeilt und den Hahngriff mit einem einseitigen, etwa 10 cm langen Glashebel versieht. Auf dem Hahnbrett sind dicht unterhalb der spitz ausgezogenen Glashebelenden sektorartig Millimetereinteilungen angebracht, mit deren Hilfe sich die Einstellung der beiden Feinregulierhähne leicht quantitativ variieren und genügend genau reproduzieren lässt.

Zur Kontrolle der Adiabatik, die sich mit obigen Einrichtungen in der später beschriebenen Weise leicht einstellen lässt, dient die im

Deckel des Calorimetergefässes befindliche, an ein Spiegelgalvanometer von 10^{-8} Amp./mm/m Empfindlichkeit angeschaltete Adiabatikthermosäule, deren Bau schon früher (Nr. 17) ausführlich beschrieben worden ist. Ausserdem befindet sich im Aussenbad zur Messung der Temperatur ein $^1/_{100}{}^\circ$-Quecksilberthermometer, ebenfalls von einem Wassermantel umgeben.

Die Einrichtungen für die Messung der Spannung, des Widerstands des Heizers und der Heizdauer sind schon an anderen Stellen (Nr. 2, 17) ausführlich beschrieben worden, so dass hier nicht weiter darauf eingegangen werden möge. Einige Einzelheiten, z. B. die thermokraftfreie Schaltungseinrichtung im gerührten Ölbad, werden in der nächsten Arbeit Nr. 21 berührt werden.

II. Handhabung der Apparatur.

Wenn auch in den früheren Arbeiten manche Einzelheiten über die Handhabung der Gesamtapparatur mehr oder weniger ausführlich gestreift worden sind, die sich im Grunde genommen nach der hier beschriebenen Genauigkeitssteigerung nicht geändert hat, so erscheint es doch zweckmässig, hierauf einmal im Zusammenhang einzugehen, und zwar in der Weise, dass ein normaler Versuchsverlauf kurz geschildert wird.

1. Die Aufrechterhaltung der Adiabatik im Vor- und Nachgang eines Versuches.

Über die Füllung, den Zusammenbau und das Einsetzen des Calorimetergefässes brauchen wohl nach dem vorausgehenden keine besonderen Angaben gemacht zu werden. Wir nehmen an, dass das Calorimeter und das Aussenbad bei annähernder Adiabatik wenigstens etwa $^1/_2$ Stunde unter Benutzung des Thermoreglers einige Hundertstel Grad unterhalb der Versuchstemperatur bereit gestanden haben. Kalt- und Warmwasserreservoir seien in ihrem stationären Zustand eingestellt. Bei Versuchsbeginn wird nun der Thermoregler und die Lampe ausgeschaltet. Nunmehr wird an Hand des Aussen- und des Innenthermometers die grobe Einstellung und darnach mittels der an das Spiegelgalvanometer angeschlossenen Adiabatikthermosäule die feinere Einstellung der Adiabatik kontrolliert und eventuell durch Zugabe von kaltem bzw. warmem Wasser korrigiert. Dann wird der Feinregulierhahn „warm“ auf eine solche von früheren Versuchen her bekannte Stellung gebracht, wodurch allein die Temperatur des Aussenbades trotz der Wärmeabgabe ein wenig ansteigen würde. Durch den

gleichzeitig bis zu einer empirisch gefundenen Stellung geöffneten Feinregulierhahn „kalt" wird aber der Temperaturanstieg so gedrosselt, dass die Temperatur des Aussenbades mit Schwankungen von höchstens 0·001° bis 0·002° gerade immer der, infolge der konstanten Rührwärme langsam ansteigenden, Temperatur der Calorimeterflüssigkeit entspricht. Dieser allein durch die Innenrührung bedingte Temperaturanstieg im adiabatischen Calorimeter beträgt durchschnittlich 0·0005° pro Minute, wie aus den Fig. 2 und 3 hervorgeht (siehe Anfangsgang).

Ganz allgemein ist es etwas bequemer, bei einer Versuchstemperatur in der Nähe von 25° die Nachregulierung mit dem etwa 11° betragenden Kaltwasser und nicht mit dem etwas stärker wirkenden und zweckmässig konstant zufliessenden Warmwasser von meist rund 50° vorzunehmen. Die während des Versuchs so intensiv wie möglich eingestellte Rührung des Aussenbades sorgt für genügend schnelle Durchmischung des Wassers. Bei sorgfältiger Arbeit lässt sich die Adiabatik unter Umständen 10 bis 20 Minuten lang auf ±0·0005° genau aufrecht erhalten, ohne dass an der Hahnstellung etwas geändert zu werden braucht. Berücksichtigt man, dass die Wärmeleitungskonstante durchschnittlich $\frac{\Delta T_i}{(T_i - T_a) \cdot \text{Min.}} = -0{\cdot}01$ beträgt, so ergibt sich, dass selbst bei einem dauernden einseitigen Adiabatikfehler von 0·002°, wie er nicht vorkommt, in 10 Minuten die Temperatur der Calorimeterflüssigkeit sich dadurch nur um 0·0002° ändern würde. Zum Vergleich damit möge gegenübergestellt werden, dass bei der nichtadiabatischen Calorimetrie Temperaturänderungen des Calorimeterinhalts von 0·01° pro Minute allein durch Wärmeaustausch mit der Umgebung durchaus nicht zu den Ausnahmefällen gehörten. Zeigen sich am Galvanometerausschlag langsame systematische Abweichungen von der idealen Adiabatik, so wird einmal durch Zugabe einer entsprechenden kleinen Menge kalten oder warmen Wassers (durch Öffnen und Schliessen der gewöhnlichen Hähne) die Temperaturgleichheit wieder hergestellt und die Stellung des Feinregulierhahnes „kalt" in entsprechender Richtung ein wenig verändert. Die Aufzeichnung der alle 2 Minuten am Innenthermometer nach guter Klopfung abgelesenen Temperaturen geschieht zweckmässig auf Millimeterpapier, da sich so in jedem Zeitpunkt über den jeweiligen Stand des Versuchs am leichtesten ein Urteil gewinnen lässt.

Abgesehen von thermischen Trägheitserscheinungen nach starken Temperaturänderungen (Einbau, Kühlung, grosse Wärmetönung) ge-

nügt gewöhnlich eine Gangaufnahme von 12 bis 20 Minuten, um durch die Extrapolation die Innentemperatur zu einem bestimmten Zeitpunkt in diesem Intervall oder unmittelbar anschliessend an dieses auf $\pm 0{\cdot}0001^\circ$ genau festzulegen. Auch die Schwankungen der Einzelablesungen um den konstanten, geradlinig interpolierten Gang betragen in normalen Versuchen durchschnittlich nur $0{\cdot}0001^\circ$. Allerdings ist dabei für gutes Klopfen des Thermometers Sorge zu tragen.

Wenn nun in dieser Weise der sogenannte Anfangsgang aufgenommen worden ist, kann man entweder eine Wärmetönung (Lösungswärme, Verdünnungswärme usw.) oder eine Wasserwertsbestimmung durch elektrische Aufheizung der Calorimeterfüllung (reines Wasser oder entstandene Lösung) anschliessen. Wegen der einfacheren Handhabung der Aufrechterhaltung der Adiabatik bei einer Aufheizung möge zunächst diese beschrieben werden.

2. Aufheizung.

Sofern die für die Aufheizung gewählte und schon eingestellte Stromstärke und der Messstrom des Kompensators auf Grund vorhergehender Versuche als vollkommen einwandfrei angenommen werden können, kann nach einer solchen Gangbestimmung, wie oben beschrieben, unmittelbar die Aufheizung durch die Betätigung der (in Nr. 17) beschriebenen Heizstrom- und Uhrenauslösevorrichtung stattfinden. Andernfalls empfiehlt es sich, zwei bis drei Temperaturablesungen vorher den Kompensatorstrom noch einmal gegen ein Normalelement[1]) zu kontrollieren bzw. nachzuregulieren.

2 bis 3 Sekunden vor der Heizstromeinschaltung wird der Feinregulierhahn „warm" auf eine vorher ebenfalls empirisch festgelegte offenere Stellung gebracht, so dass dadurch die Temperatur des Aussenbades ungefähr im gleichen Zeitpunkt einen gleich starken Anstieg beginnt, wie die der zu erwärmenden Innenflüssigkeit. Die Kontrolle dieser Adiabatik erfolgt jedoch erst, nachdem unmittelbar nach dem Einschalten des Heizstromes mit dem Potentiometer eine nur sehr kurze Kontrolle der Heizstromstärke durchgeführt ist. Bei richtig gewählter Hahnstellung betragen die durchschnittlichen Abweichungen von der idealen Adiabatik nur etwa $\pm 0{\cdot}005^\circ$, was sich aber durch sofortige

---

[1]) Wir verwenden dafür vier abwechselnd einschaltbare Cadmiumnormalelemente (Form beschrieben bei FAJANS-WÜST, Physikalisch-Chemisches Praktikum, S. 170), die in einem mit Öl gefüllten Blechkasten auf derselben Temperatur gehalten und vor schädlichem Lichteinfluss geschützt sind.

Nachregulierung des Warmwasserzuflusses ohne Mühe wieder korrigieren bzw. kompensieren lässt.

Da es zur Ausschaltung aller Thermometerfehler meist wesentlich ist, möglichst eine vorher festgelegte Endtemperatur mit der Aufheizung zu erreichen, ist es von Nutzen, dass man vorher ziemlich genau empirisch festlegen kann, wieviel Sekunden bzw. wieviel Tausendstel Grad man vor der erreichten Endtemperatur den Strom auszuschalten hat. Gleichzeitig mit diesem Ausschalten stellt man den

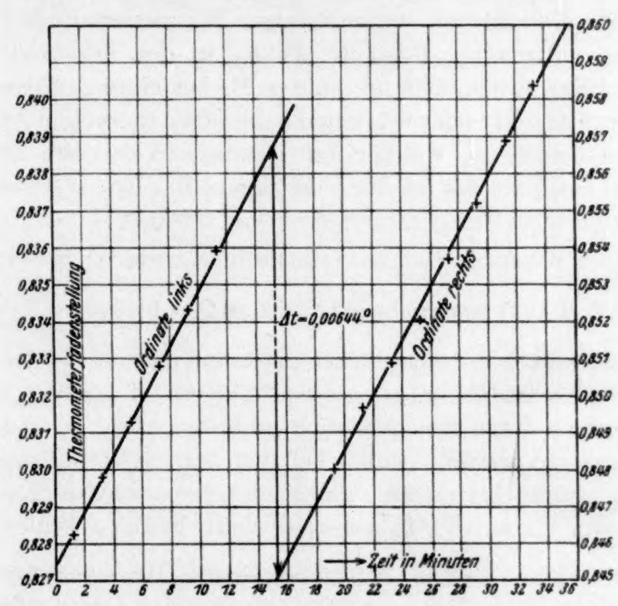


Fig. 2. Beispiel des Temperaturverlaufes während einer Aufheizung.

Feinregulierhahn „warm" auf die ursprüngliche Stellung, so dass man bereits wenige Sekunden nach der Aufheizung wieder den stationären Zustand wie beim Anfangsgang erreicht hat. Abweichungen hiervon lassen sich in üblicher Weise korrigieren. Bei grösseren Aufheizungen muss unter Umständen infolge der dann etwas stärkeren Wärmeausstrahlung des Aussenbades die Feineinstellung des Hahnes etwas verändert werden.

Die graphische Aufzeichnung des Endganges erstreckt sich im Durchschnitt nach einer Aufheizung wiederum auf 10 bis 20 Minuten. Auf Grund dieser Aufzeichnung des Anfangs- und Endganges erhält man durch graphische Extrapolation, wie die Fig. 2 zeigt, die eigent-

liche durch die Heizung hervorgerufene, von der Rührenergie unabhängige Temperaturerhöhung. (Bei grösseren Aufheizungen — $\Delta T = 1°$ bis $2°$ — können unter Umständen wegen der Temperaturabhängigkeit der Viscosität die durch die dann verschiedene Rührenergie bedingten Anfangs- und Endgänge etwas verschieden sein; dann wählt man als Zeitpunkt, bis zu dem die Gänge extrapoliert werden, die Mitte der Heizzeit.) Bei der adiabatischen Calorimetrie sind also im Gegensatz zur nichtadiabatischen Calorimetrie keinerlei rechnerische Korrekturen wegen etwaigen Wärmeaustausches mit der Umgebung notwendig. Restliche Fehler in der Adiabatik spielen praktisch keine Rolle. Nimmt man z. B. bei einer Aufheizung von 2 Minuten über 0·01° oder 0·1° einen dauernden einseitigen Adiabatikfehler von 0·005° an, welcher bei normalen Versuchen nicht vorkommt, so bedeutet das bei der oben angenommenen Wärmeleitungskonstante nur eine Temperaturstörung von 0·0001°.

Die in τ Sekunden Heizzeit elektrisch erzeugte Wärme ergibt sich in der (Nr. 2, S. 183) beschriebenen Weise zu $Q_h = 0{\cdot}2390 \frac{e^2 \cdot w_i}{w_a^2} \cdot \tau$, wenn w_i den Widerstand der eigentlichen Heizwindung und w_a den an den äusseren Enden des Heizers gemessenen Widerstand darstellt, an denen die Spannung e durch Kompensation gemessen wird. w_a und w_i sind vorher gemessen worden, wobei bei den verwendeten Glaskapillarheizern w_i und w_a bis zu der gebräuchlichen maximalen Stromstärke von 0·5 Amp. bis auf 0·1‰ konstant sind. Etwaige Fehler in dem Thermometer sind allerdings in dem errechneten Wasserwert $Ww = \frac{Q_h}{\Delta T}$ noch enthalten, fallen aber, wie schon gesagt (Nr. 17), bei der Berechnung von Reaktionswärmen desselben Temperaturintervalls wieder heraus. Als Beispiele der Reproduzierbarkeit von Wasserwertsbestimmungen über $\Delta T \lessapprox 0{\cdot}1°$ sei auf folgende Zusammenstellung (Tabelle 1 a, b, c) verwiesen. Die mittleren Fehler der Einzelmessungen entsprechen also nicht mehr als 0·0001°.

3. Die Messung von kleinen Wärmetönungen über einige Hundertstel Grad.

Die Messung von kleinen Reaktionswärmen erfordert je nach der Art (Lösungswärme, Verdünnungswärme usw.) zunächst einige spezielle Vorbereitungen, über deren Methoden schon früher (in Nr. 2, 4, 7, 10, 11) ausführlich berichtet worden ist. Bei der Messung von kleinen Verdünnungswärmen im besonderen wurde zur Dosierung der Druckluft

Tabelle 1. **Beispiele von Wasserwertsbestimmungen über verschiedene Temperaturintervalle.**

cal/Sek.[1]	Heizzeit in Sek.	ΔT in Grad	Wasserwert		Abweichung v. Mittelwert	
			in cal/Grad	Mittelwert	in ‰	in ΔT
a) $\Delta T \approx 0{\cdot}0065°$.						
0·011774	210	0·00644	383·9	384·7	— 2·1	— 0·00001
0·011793	210	0·00647	382·8		— 5·0	— 0·00003
0·011793	216	0·00661	385·4		1·8	0·00001
0·011793	210	0·00640	386·9		5·8	0·00004
b) $\Delta T \approx 0{\cdot}03°$ (ein anderes Gefäss).						
0·086706	92	0·03175	251·6	252·8	— 4·7	— 0·00014
0·086706	88	0·03030	252·2		— 2·3	— 0·00007
0·086706	88	0·03030	252·2		— 2·3	— 0·00007
0·086706	88	0·03036	251·7		— 4·3	— 0·00013
0·086706	94	0·03207	254·5		6·7	0·00021
0·086706	90	0·03080	253·7		3·5	0·00011
0·086706	88	0·02996	255·1		9·1	0·00028
0·086706	88	0·03035	251·8		— 3·9	— 0·00012
c) $\Delta T \approx 0{\cdot}1°$.						
0·28822	138	0·10386	383·0	383·1	— 0·26	— 0·00002
0·28827	126	0·09486	382·9		— 0·52	— 0·00005
0·28829	124	0·09322	383·5		1·05	0·00010
d) $\Delta T \approx 0{\cdot}44°$.						
0·92080	182	0·43653	383·9	383·7	0·53	0·00023
0·92080	184	0·44180	383·5		— 0·53	— 0·00023
0·92096	184	0·44150	383·8		0·26	0·00011

ein experimentelles Hilfsmittel angewandt, indem zwischen Druckluftbehälter und Verdünnungspipette ein Stück Glaskapillare und ein kleines Quecksilbermanometer eingeschaltet war (siehe Fig. 1). Das Lumen der Kapillare wurde durch Einschieben von Drahtstücken so weit verkleinert, dass die Überströmungsgeschwindigkeit der Druckluft ungefähr der Ausflussgeschwindigkeit der Pipettenflüssigkeit bei minimalem Überdruck in der Pipette entsprach. So war es möglich, an Hand der Stellung des Flüssigkeitsniveaus im Druckluftgefäss und des plötzlichen Drucknachlasses im Hilfsmanometer die Beendigung des Ausfliessens sofort zu erkennen und die Druckluftzufuhr zur Pipette schnell abzustoppen, um unnötige Wärmestörungen im Calorimeter zu vermeiden.

[1]) Die Werte in dieser Spalte sind zwecks Vermeidung von Umrechnungsfehlern mit zu grosser Genauigkeit angegeben.

Der Temperaturverlauf während einer solchen Messung einer Verdünnungswärme wurde mit Vor- und Nachgang in ähnlicher Weise wie bei der Bestimmung eines Wasserwerts aufgenommen. Lediglich in bezug auf die Innehaltung der Adiabatik während der Reaktion unterscheidet sich der Versuch (und zwar je nach der Grösse der Temperaturänderung) von den bisher beschriebenen.

Bei $\Delta T \approx 0{\cdot}01°$ genügt eine Regulierung des Warmwasserzuflusses durch entsprechende Betätigung der gewöhnlichen Glashähne. Betragen die Wärmetönungen bis zu $0{\cdot}1°$ und verläuft die Reaktion sehr schnell (z. B. Lösungswärme), so empfiehlt es sich, den Wasserzufluss zum Aussenbad auch mittels der Zugventile vorzunehmen, wie es übrigens stets bei schnellen grösseren Reaktionen ($\Delta T = 0{\cdot}1°$ bis $2{\cdot}0°$) notwendig ist. Bei $\Delta T \approx 0{\cdot}01°$ weisen die vorkommenden Adiabatikfehler dieselbe zu vernachlässigende Grössenordnung wie bei den oben beschriebenen gleich grossen Aufheizungen auf. Bei $\Delta T \approx 0{\cdot}1°$ können zwar bei sehr kurzer Reaktionsdauer die Adiabatikfehler während weniger Sekunden einige Hundertstel Grad betragen; andererseits lässt sich ihr Störungseinfluss durch Kompensation gerade wegen des kleinen Zeitfaktors, mit dem sie in die berechenbare calorimetrische Störung eingehen, wiederum so weit verringern, dass im Resultat die Temperaturänderung der Wärmetönung kaum um mehr als $0{\cdot}0001°$ gefälscht wird. Wird aber eine solche Wärmetönung allmählich im Laufe von 1 bis 2 Minuten entwickelt, dann lässt sich die Adiabatik wie bei Aufheizungen auf mindestens $0{\cdot}005°$ aufrecht erhalten, so dass auch jetzt der Fehler genügend klein ist.

Anfangs- und Endgang werden bei den Wärmetönungen bis zu dem Zeitpunkt extrapoliert, bei dem die Temperaturänderung etwa $\frac{\Delta T}{2}$ beträgt. Der richtige Endgang setzt gewöhnlich, je nach der Grösse von ΔT, 4 bis 6 Minuten später ein.

Anschliessend an den Endgang bestimmt man in üblicher Weise den Wasserwert im selben Temperaturintervall. Bei positiven Wärmetönungen und bei Wasserwertswiederholungen wird der Calorimeterinhalt in der Zwischenzeit mittels des (in Nr. 2 beschriebenen) Ätherkühlers abgekühlt.

Als Beispiel für eine Verdünnungswärme mit $\Delta T \approx 0{\cdot}025°$ sei auf die Fig. 3 und für die Reproduzierbarkeit derselben auf die nachstehende Zusammenstellung (Tabelle 2) von Versuchsresultaten ver-

wiesen, die gelegentlich der in einer späteren Mitteilung zu beschreibender Untersuchung gewonnen worden sind.

Die Reproduzierbarkeit beträgt $\pm 0{\cdot}0001°$.

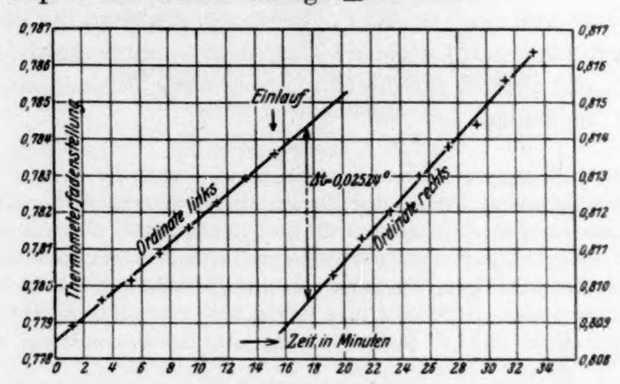


Fig. 3. Beispiel des Temperaturverlaufes während einer Verdünnung.

Tabelle 2. Beispiel von Verdünnungswärmen. $\Delta T \approx 0{\cdot}025°$. $LiBr$ von etwa $\frac{2{\cdot}6 \text{ Mol } LiBr}{100 \text{ aq}}$ bis etwa $\frac{0{\cdot}23 \text{ Mol } LiBr}{100 \text{ aq}}$ verdünnt; $t = 25°$ C.

Gramm $LiBr$ in der Lösung	ΔT in Grad	Wasserwert cal/Grad	$V_{c_1c_2}$ in cal/Mol		Abweichung v. Mittelwert	
			Einzelmessung	Mittelwert	in ‰	in ΔT
2·4107	+ 0·02550		+ 232·3		5·2	0·00013
2·4118	+ 0·02532	252·85 [1])	+ 230·6	+ 231·1	2·2	− 0·00005
2·4096	+ 0·02529		+ 230·5		2·6	− 0·00006

Schlussfolgerungen.

Aus diesem im Zusammenhang beschriebenen Versuchsverlauf und insbesondere aus den angeführten Zahlenbeispielen ist zu ersehen, dass mit Benutzung eines $^1/_{1000}$ B. Th. in dem beschriebenen adiabatischen Calorimeter bei kleinen Wärmetönungen ($\Delta T \pm 0{\cdot}1°$) eine Messgenauigkeit von $0{\cdot}0001°$ erreicht werden kann. Die Hilfsmittel und die Bedienung der Apparatur sind so einfach, dass für kleine Wärmetönungen, bei denen diese absolute Genauigkeit ausreicht, im allgemeinen auf die mehr oder weniger komplizierten Calorimeter mit Widerstandsthermometern oder Thermosäulen verzichtet werden kann [2]).

[1]) Mittelwert aus den in Tabelle 1 (b) angegebenen Wasserwerten.

[2]) Gelegentlich dieser Untersuchung wurden auch einige Wärmetönungen und Wasserwerte in Grösse von $\Delta T \approx 0{\cdot}45°$ gemessen. Die Abweichungen von der

Bei der Ausführung dieser Arbeit wurden von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellte Apparate benutzt.

Der eine von uns (Dr. K. P. Miščenko, Assistent der Staatlichen Universität Leningrad) gestattet sich, dem Kommissariat für Volksunterricht der UdSSR für die Gewährung eines Auslandsstipendiums ergebenst zu danken.

---

idealen Adiabatik können hierbei zwar grösser sein, aber die dadurch bedingten Fehler in der gemessenen Temperaturdifferenz bleiben unterhalb $1^0/_{00}$. Die Wasserwertsbestimmungen, die über $\Delta T \approx 0{\cdot}45°$ bei guter Adiabatik mit dem $^1/_{1000}$ B. Th. gemessen worden sind, zeigten z. B. bei Füllung mit reinem Wasser [siehe Tabelle 1(d)] 383·9, 383·5, 383·8 cal/Grad, also eine maximale Abweichung der Einzelmessung vom Mittel von etwa $\pm 0{\cdot}0003°$, d. h. $\pm 0{\cdot}7^0/_{00}$. Über die Reproduzierbarkeit von Wärmetönungen der gleichen Grössenordnung wird in einer späteren Arbeit berichtet.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.
März 1930.

Über den Dispersitätsgrad der Lösungen von Cadmium in Cadmiumchlorid („Pyrosole").

Von

Erich Heymann und Erich Friedländer[1]).

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 5. 30.)

Der Dispersitätsgrad der Lösungen von Cadmium in geschmolzenem Cadmiumchlorid wird durch Untersuchung des Verteilungsgleichgewichts von Cadmium zwischen Wismut als eine Phase und Cadmiumchlorid als anderer Phase aufgeklärt. Sowohl die Anwendung des NERNSTschen Verteilungssatzes als auch diejenige des HENRYschen Gesetzes ergibt mit Sicherheit, dass es sich hier um einatomige Lösungen handelt.

I. Allgemeiner Teil.

Überschichtet man geschmolzenes Cadmium mit geschmolzenem Cadmiumchlorid, so bemerkt man, dass ein Teil des Metalls sich mit intensiv brauner Farbe in der Salzschmelze löst. RICHARD LORENZ[2]), der Entdecker dieses Phänomens, bezeichnete derartige Lösungen (sie treten z. B. auch in den Systemen Zink—Zinkchlorid, Blei—Bleichlorid, Natrium—Natriumchlorid auf) als Pyrosole oder Metallnebel und deutete damit an, dass er diese Lösungen als kolloidale auffasste, wenngleich er immer wieder betonte, dass auch mit der Möglichkeit einer atomdispersen „echten" Lösung gerechnet werden müsse[3]).

Um zu verstehen, dass diese Auffassung der Pyrosole als eines kolloiden Phänomens sich im grossen und ganzen durchgesetzt und bis in die neueste Zeit gehalten hat, muss man sich daran erinnern, dass die Entdeckung der Metallnebel in die Zeit der aufblühenden Kolloidchemie fiel und man muss weiterhin berücksichtigen, dass damals starke theoretische Bedenken gegen die Annahme echter Lösungen von Metallen in nicht metallischen Lösungsmitteln bestanden [NERNST[4])].

In den folgenden Jahren wurden am Blei- und am Cadmiumpyrosol — im wesentlichen von R. LORENZ und seinen Mitarbeitern —

---

[1]) Vgl. auch A. MAGNUS und E. HEYMANN, Naturw. 17, 931. 1929. [2]) LORENZ und EITEL, Pyrosole. Leipzig 1926. [3]) Vgl. auch LORENZ, G. v. HEVESY und WOLFF, Z. physikal. Ch. 76, 732. 1911. [4]) NERNST, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 468.

eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die teils im einen, teils im anderen Sinne gedeutet werden können.

Ultramikroskopische Untersuchungen am erstarrten Bleipyrosol[1]) zeigten, dass in diesem das Metall in Form von Submikronen vorliegt[2]), eine Beobachtung, die die kolloide Verteilung in dem geschmolzenem Pyrosol zwar nahelegt aber nicht beweist. Das erstarrte Cadmiumpyrosol liess sich wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften ultramikroskopisch nicht untersuchen. Wahrscheinlich liegt hier das Metall in noch gröberen Partikeln vor. Hierfür sprechen die ATENschen Untersuchungen des Cadmiumnebels im Metallmikroskop im auffallendem Licht und die von ihm konstatierte Tatsache, dass man im Gegensatz zu anderen Pyrosolen hier das Metall durch Ausschütteln mit Quecksilber herauslösen kann; weiter ist bemerkenswert, dass beim Auflösen in Wasser mikroskopische, filtrierbare Cadmiumkristalle zurückbleiben.

LORENZ und APPELBERG[3]), sowie LORENZ und ADLER[4]) zeigten, dass Zusatz von Alkalichlorid die Nebelbildung, d. h. also die Löslichkeit des Metalls im Salz zurückdrängt. Es fällt jedoch schwer, diese Beobachtung als ein elektrisches Koagulationsphänomen zu deuten, da einmal hier im Gegensatz zur Elektrolytflockung hytrophober Kolloide die „Aussalzung“ bei verhältnismässig hohen Elektrolytkonzentrationen erfolgt und da es weiterhin infolge der kleinen Dielektrizitätskonstante der Salze überhaupt Schwierigkeiten bereitet, die Pyrosole als elektrokratische Sole im Sinne von FREUNDLICH aufzufassen. Man muss sich daran erinnern, dass auch Alkohol, der „echt“ im Wasser gelöst ist, durch Salze in hoher Konzentration, z. B. Ammonsulfat, ausgesalzt werden kann.

Die Herabsetzung der Löslichkeit von Metallen in der Salzschmelze durch Zusatz von Alkalichloriden (z. B. Kaliumchlorid) ist begleitet von einer Zunahme der Grenzflächenspannung Metall—Salz[5]). Dieser Befund kann sowohl für das Vorliegen einer kolloiden als auch einer echten Lösung sprechen, da eine niedrigere Grenzflächenspannung die kolloidale wie auch die echte Löslichkeit begünstigen kann. Wichtig ist, dass die Löslichkeit von Blei in Blei-

[1]) Die erstarrten Pyrosole wurden später von LORENZ und EITEL als Pyronephelite bezeichnet. [2]) LORENZ und EITEL, Z. anorg. Ch. **91**, 46. 1915. [3]) LORENZ und APPELBERG, Z. anorg. Ch. **35**, 36. 1903. [4]) LORENZ und ADLER, Z. anorg. Ch. **172**, 372. 1928. [5]) LORENZ und LIEBMANN, Z. physikal. Ch. **83**, 459. 1913. LORENZ und ADLER, loc. cit.

chlorid auf Null sinkt, wenn man soviel Kaliumchlorid zusetzt, dass die Schmelze die Zusammensetzung des Komplexsalzes $2\,PbCl_2 \cdot KCl$ hat (Lorenz, v. Hevesy und Wolff[1])). Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Löslichkeit des Metalls im Salz bedingt ist durch die Existenz freier Nebenvalenzen der Lösungsmittelmoleküle, dass also die Metallteilchen, mögen sie nun kolloiddispers oder atomdispers sein, solvatisiert sind.

Aten[2]) hat festgestellt, dass die Auflösung von Cadmium im Cadmiumchlorid den Schmelzpunkt des Salzes herabsetzt, ja er konnte sogar über einen beträchtlichen Konzentrationsbereich ein Schmelzdiagramm $Cd-CdCl_2$ aufnehmen. Von allen genannten spricht dieser Befund am überzeugendsten für eine echte Löslichkeit. Er schliesst allerdings eine kolloidale Löslichkeit insofern nicht aus, als nach R. Lorenz die Möglichkeit bestand, dass Kolloidteilchen und Cadmiumatome nebeneinander vorliegen; man hätte es dann mit einem polydispersen System zu tun.

Überblickt man die genannten Befunde, so ist eine Entscheidung im einen oder im anderen Sinne nicht mit Sicherheit zu fällen. Die meisten Lehrbücher[3]) geben der kolloidalen Theorie den Vorzug.

Eine ultramikroskopische Untersuchung der geschmolzenen Pyrosole ist seinerzeit Lorenz nicht geglückt, es war daher von allergrösster Bedeutung, dass W. Eitel und B. Lange[4]) ein Erhitzungsultramikroskop konstruiert haben, das die Untersuchung der geschmolzenen Systeme gestattet. Ihre Versuche ergaben, dass weder das Blei- noch das Cadmiumpyrosol im geschmolzenen Zustand Submikronen enthält. Die Abwesenheit grösserer Kolloidteilchen ist somit bewiesen, für die Abwesenheit der feineren (Durchmesser 1 bis $20 \cdot 10^{-7}$ cm) ist dieser Versuch nicht beweisend, da die untere Sichtbarkeitsgrenze des Ultramikroskops im günstigsten Falle, nämlich bei Beleuchtung mit Sonnenlicht, bei etwa 6 bis $10 \cdot 10^{-7}$ cm liegt. Bei den Versuchsbedingungen, unter denen Eitel und Lange gearbeitet haben, dürfte sie wohl kaum unterhalb 10 bis $20 \cdot 10^{-7}$ cm liegen.

Die genannten Forscher konnten weiterhin zeigen, dass die Auflösung des Metalls in der Salzschmelze keine Intensitätsvermehrung

---

[1]) Lorenz, v. Hevesy und Wolff, Z. physikal. Ch. **76**, 732. 1911. [2]) Aten, Z. physikal. Ch. **73**, 592. 1910. [3]) Z. B. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 903. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., Bd. I. S. 20. Ephraim, Anorganische Chemie, 1. Aufl., S. 53. [4]) Eitel und Lange, Z. anorg. Ch. **171**, 168. 1928.

des TYNDALL-Lichts und keine Änderung in dessen Polarisationszustand bewirkt. Dieser Befund zeigt, dass die in den „Metallnebeln" vorliegenden Teilchen jedenfalls sehr klein sein müssen und wahrscheinlich von der Grössenordnung der Moleküldimensionen sind.

Zum Schluss sei noch eine thermodynamische Betrachtung von EITEL und LANGE auf Grund der VOLMERschen Theorie[1]) lyophiler Kolloide genannt. Auf Grund der Löslichkeit, sowie der von LORENZ und seinen Schülern gemessenen Grenzflächenspannung können die genannten Forscher zeigen, dass der Dispersitätsgrad in der Gegend der molekularen Dimensionen liegt.

Etwa gleichzeitig hat E. HEYMANN[2]) mit Hilfe einer thermodynamischen Betrachtung auf Grund der MARCHschen Theorie[3]) disperser Systeme darauf hingewiesen, dass die Berechnung des Dispersitätsgrades mit Hilfe der Formeln von MARCH unter Zugrundelegung der von LORENZ und seinen Schülern gemessenen Grenzflächenspannungen für das Bleipyrosol atomare Dimensionen ergibt, dass jedoch beim Cadmiumpyrosol immerhin auch mit der Möglichkeit des Vorliegens höchstdisperser Kolloidteilchen gerechnet werden kann. Es muss jedoch bemerkt werden, dass derartige theoretische Berechnungen nur zu Ergebnissen von orientierendem Charakter führen können, da es angesichts der Kompliziertheit der betreffenden thermodynamischen Ansätze notwendig ist, bei der Auswertung zahlreiche vereinfachende Annahmen zu machen.

Fasst man die älteren und die neueren experimentellen und theoretischen Befunde zusammen, so gelangt man zu dem Ergebnis, dass die Metallteilchen in den geschmolzenen Pyrosolen sehr klein sein müssen, die Frage jedoch, ob das Metall als einfaches Metallatom oder als ein Aggregat von weniger oder mehr Atomen vorliegt, das eventuell bis in die Grössenordnung sehr feiner Kolloidteilchen hineinreicht, kann auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse nicht sicher beantwortet werden. Die Beantwortung dieser Frage war die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung.

II. Theoretischer Teil.

Die eindeutigsten Methoden zur Bestimmung der Molekular- bzw. Teilchengrösse beruhen auf Anwendungen der klassischen Thermodynamik. Eine exakte Bestimmung der Schmelzpunkterniedrigung

[1]) M. VOLMER, Z. physikal. Ch. **125**, 151. 1927. [2]) E. HEYMANN, Z. anorg. Ch. **175**, 241. 1928. [3]) A. MARCH, Ann. Physik **84**, 605. 1927; Koll. Z. **45**, 97. 1928.

schien angesichts der hygroskopischen Eigenschaften des Cadmiumchlorids wenig aussichtsreich; auch hindert der nur sehr ungenau bekannte Wert der Schmelzwärme des Cadmiumchlorids eine sichere Auswertung derartiger Bestimmungen. Wir suchten daher die Lösung des Problems in einer Bestimmung der Metallkonzentration des Cadmiumpyrosols in Abhängigkeit vom Dampfdruck (HENRYsches Gesetz) bzw. in einer Anwendung des NERNSTschen Verteilungssatzes.

Liegt das Cadmium im Cadmiumnebel atomdispers (einatomig) vor, so muss seine Konzentration dem Cadmiumdampfdruck proportional sein (HENRYsches Gesetz). Bestehen dagegen die Cadmiumteilchen aus n-Atomen, so muss die Beziehung

$$C = Kp^n \quad (1)$$

gelten, wenn C die Cadmiumkonzentration im Pyrosol und p den Cadmiumdampfdruck bezeichnet; im Falle einer kolloiden Verteilung ist n eine grosse Zahl. Die erste Anregung, die Thermodynamik durch Messung der Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Nebelkonzentration zur Lösung des vorstehenden Problems heranzuziehen, verdanken wir Herrn Prof. MAGNUS. Angesichts der Schwierigkeiten von Dampfdruckmessungen bei hohen Temperaturen wurde dieser Weg zunächst nicht beschritten; später jedoch gelangte die Methode nach einer Idee von Prof. MAGNUS in etwas modifizierter Form zur Anwendung.

Zunächst beschritten wir einen anderen Weg und zogen den NERNSTschen Verteilungssatz zur Klärung der vorliegenden Frage heran, indem die Dampfphase durch eine zweite flüssige Phase ersetzt wurde, in der der Lösungszustand des Cadmiums aus anderen Messungen bekannt war.

HEYCOCK und NEVILLE[1]) haben durch Messung der Schmelzpunkterniedrigung von Wismut durch Zusatz von Cadmium zeigen können, dass in einer derartigen geschmolzenen Wismut-Cadmiumlegierung das Cadmium einatomig gelöst ist. Setzt man nun derartige Cadmium-Wismutlegierungen mit Cadmiumpyrosolen verschiedener Konzentration ins Gleichgewicht, oder, anders ausgedrückt, lässt man Cadmium-Wismutlegierungen verschiedener Konzentration in Cadmiumchlorid nebeln und bestimmt hinterher die Konzentration des Cadmiums in der Metallphase, sowie die des Nebels, so muss sich

---

[1]) HEYCOCK und NEVILLE, J. Am. chem. Soc. **61**, 892. 1892.

bei atomdisperser Verteilung des Cadmiums im Pyrosol Proportionalität zwischen der Cadmiumkonzentration in der Metallphase und der des Nebels ergeben. Bestehen jedoch die Metallteilchen im Nebel aus n-Atomen, so ergibt sich

$$c_1 = K \cdot \sqrt[n]{c_2}, \tag{2}$$

wobei n im Falle eines kolloiden Dispersitätsgrads eine grosse Zahl ist; c_1 ist die Konzentration des Cadmiums in der Metallphase, c_2 diejenige im Nebel.

Der NERNSTsche Verteilungssatz ist wiederholt zur Bestimmung der Molekulargrösse herangezogen worden; z. B. bei der Verteilung von Ammoniak zwischen Wasser einerseits und Benzol, Äther, Chloroform, Toluol andererseits[1]), ferner von Essigsäure bzw. Phenol zwischen Wasser und Benzol[2]), weiterhin von Lithiumchlorid zwischen Alkohol und Wasser[3]) und andere mehr.

Die Anwendung des NERNSTschen Verteilungssatzes bei zwei Temperaturen (590° und 690° C) führte, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, zu dem eindeutigen Ergebnis, dass die Auflösung des metallischen Cadmiums im geschmolzenen Cadmiumchlorid (Cadmiumnebel) atomdispers (einatomig) erfolgt; bei nicht zu hohen Konzentrationen (bis etwa 30%) ergibt sich nämlich strenge Proportionalität zwischen der Konzentration des Cadmiums in der Metallphase und der des Cadmiumnebels.

Weiterhin führten wir die Bestimmung der Teilchengrösse mit Hilfe der erstgenannten Methode auf Grund des HENRYschen Gesetzes durch, indem wir die jeweilige Dampfspannung des Cadmiums festsetzten und die Cadmiumkonzentration im Nebel bestimmten. Die Festsetzung des Cadmiumdampfdrucks geschah durch Hinzufügen von Wismut zum reinen Cadmium, wodurch dessen Dampfdruck entsprechend dem RAOULTschen Gesetz der Konzentration proportional erniedrigt wird.

Die Abhängigkeit der Cadmiumdampfkonzentration von der Wismutkonzentration der Metallphase muss also in jedem Fall linear sein, ganz gleichgültig, ob das Wismut im Cadmium ein- oder mehratomig gelöst ist, wenn nur die Atomigkeit von der Konzentration unabhängig ist. Liegt das Cadmium im Cadmiumnebel einatomig

---

[1]) HANTZSCH und SEBALD, Z. physikal. Ch. **30**, 258. 1899. [2]) NERNST, Z. physikal. Ch. **8**, 110. 1891. [3]) DONNAN und GARNER, J. Am. chem. Soc. **115**, 1325. 1919.

vor, so besteht zunächst entsprechend dem HENRYschen Gesetz Proportionalität zwischen der Cadmiumkonzentration des Nebels und dem Cadmiumdampfdruck; da letzterer aber — wie schon erwähnt — dem RAOULTschen Gesetz entsprechend linear von der Wismut- und somit auch von der Cadmiumkonzentration der Metallphase abhängt, so ergibt sich ohne weiteres, dass die Cadmiumkonzentration des Nebels auch bei Verwendung cadmiumreicher Metallphasen der Cadmiumkonzentration der Metallphase proportional sind.

Durch die Untersuchungen von HEYCOCK und NEVILLE (loc. cit.) weiss man nun, dass in Cadmium-Wismutlegierungen auch das Wismut einatomig gelöst ist. In diesem Fall kann man noch einen Schritt weitergehen und aus der Wismutkonzentration der Metallphase mit Hilfe des RAOULTschen Gesetzes die Erniedrigung des Cadmiumdampfdrucks und somit die Löslichkeitserniedrigung des Cadmiums als Nebel in der Salzschmelze berechnen. Kennt man nun noch die Konzentration des Cadmiumnebels bei Verwendung von reinem Cadmium als Metallphase, so kann man für den Fall atomdisperser Lösung aus der Zusammensetzung der Metallphase die Konzentration des Cadmiums als Nebel in der Salzschmelze voraus berechnen.

Bezeichnet man mit p den Dampfdruck des reinen Cadmiums, mit p' den Cadmiumpartialdruck des wismuthaltigen Cadmiums, mit n die Anzahl Grammatome Wismut in der Metallphase, mit N die Anzahl Grammatome Cadmium in der Metallphase, mit c_0 die Konzentration des Cadmiumnebels bei Anwendung von reinem Cadmium als Metallphase und mit c die jeweilige Konzentration des Cadmiumnebels bei Anwendung von Cadmium mit Wismutzusatz, so gilt im Falle gleicher Molekülgrösse von gelöster Substanz und Dampf:

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{c_0 - c}{c} = \frac{n}{N}, \tag{3}$$

bzw.

$$c = c_0 \frac{N}{n+N}.$$

Auch bei dieser Methode ergab sich eindeutig, dass das Cadmium im geschmolzenen Cadmiumpyrosol atomdispers vorliegt. Erstens war die Konzentration des Cadmiums als Nebel in der Salzschmelze proportional der Cadmiumkonzentration der Metallphase und zweitens stimmten die experimentell gefundenen und die nach obiger Formel berechneten Cadmiumkonzentrationen, wie später ausführlich gezeigt werden wird, gut überein. Im Prinzip

läuft dieses letztgenannte Verfahren auf eine Molekulargewichtsbestimmung nach der NERNSTschen Methode der Löslichkeitserniedrigung hinaus.

Einen Anhalt, ob es sich um eine kolloidale oder um eine echte Lösung handelt, ergibt die Prüfung mit Hilfe der Bodenkörperregel von Wo. OSTWALD[1]). Bekanntlich existiert für echte Lösungen eine eindeutig definierte Sättigungskonzentration, die von der Menge des Bodenkörpers unabhängig ist. Bei kolloiden Lösungen besteht dagegen eine Abhängigkeit der „Löslichkeit" von der Menge des Bodenkörpers. Die wenigen Versuche, die wir in dieser Richtung angestellt haben, sprechen ebenfalls für das Vorliegen einer echten Lösung; die Konzentration des Cadmiumnebels ist von der Menge Cadmium als Metallphase unabhängig.

III. Experimenteller Teil.

a) Nernstscher Verteilungssatz.

Zu den Versuchen wurde Cadmium und Wismut von Kahlbaum, Cadmiumchlorid von Merck herangezogen, doch musste letzteres für die Untersuchungen nochmals gereinigt werden. Es wurde in einem Rohr aus Supremaxglas in einem elektrischen Widerstandofen unter dauerndem Einleiten von trockenem Salzsäuregas auf 600° C erwärmt. Hier wurde die Temperatur 15 bis 20 Minuten konstant gehalten, dann die Schmelze in eine Emailleschale ausgegossen und sofort in den Exsiccator gebracht. Das Präparat bestand aus weissen, durchsichtigen Kristallen mit etwas rötlichem Schimmer. In dieser Form erwies sich das Cadmiumchlorid als am besten haltbar und wurde dann erst jeweils vor dem Versuch gepulvert.

Der eigentliche Versuch gestaltete sich folgendermassen: Die Metalle wurden eingewogen, in ein Schmelzröhrchen aus Supremaxglas gegeben und hierzu eine beliebige Menge Cadmiumchlorid. (Eine Einwaage des Salzes wurde, da es sehr hygroskopisch ist, vermieden und ist ja auch zur Berechnung der Ergebnisse nicht erforderlich.) Das Röhrchen wurde zugeschmolzen und zu einer feinen Kapillare ausgezogen, dann wurde es in einem sogenannten Schüttelofen, wie er für die LORENZschen Gleichgewichtsarbeiten verwandt wurde[2]), so gelegt, dass die Kapillaröffnung vorn herausstand. So wurde der

---

[1]) Wo. OSTWALD, Koll. Z. **41**, 163. 1927. **43**, 249. 1927. A. v. BUZAGH, Koll. Z. **41**, 169. 1927. [2]) Siehe R. LORENZ, Das Gesetz der chemischen Massenwirkung. Leipzig 1927.

Ofen langsam bis auf 300° C angeheizt und durch die Kapillaröffnung eventuell vorhandenes Wasser aus dem Salz vertrieben. Die Temperaturen wurden mit einem Platin-Platinrhodiumthermoelement gemessen. War die Temperatur von 300° C erreicht, so wurde die Kapillare zugeschmolzen, der Schüttelofen in Bewegung gesetzt, um ein gutes Durcheinandermischen der Substanzen zu erzielen, und die Temperatur bis 590° bzw. 690° C gesteigert. Waren 590° C erreicht, so wurde $^1/_2$ Stunde lang bei konstanter Temperatur geschüttelt, dann wurde der Ofen hochgestellt, so dass das Röhrchen in senkrechte Lage kam und weitere 20 Minuten absitzen gelassen. Dann wurde das Röhrchen in Tetrachlorkohlenstoff abgeschreckt. Beim Herausnehmen aus dem Ofen zeigte es die braune Färbung des geschmolzenen Pyrosols, die nach dem Abschrecken je nach der Konzentration in stärkere Graufärbung der Salzphase überging, während am Boden des Glases der Metallregulus sass. Jetzt wurden Metall- und Salzphase getrennt und analysiert.

Relativ einfach gestaltete sich die Analyse der Salzphase: es wurden abgewogene Proben mit Wasser und ein paar Tropfen Salzsäure aufgekocht. Der Säurezusatz diente nur zur Beseitigung der Hydrolyse; eine Gefahr, dass Metall mit in Lösung geht, besteht bei der geringen Säurekonzentration nicht[1]). Der Cadmiumnebel blieb in Form kleiner mikroskopischer Kristalle ungelöst am Boden (während das Cadmiumchlorid in Lösung ging) und wurde durch einen Glasfiltertiegel filtriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 100° C getrocknet und gewogen. Eine Schwierigkeit ergaben Schwankungen in den Analysenwerten für die Salzphase, je nachdem, ob die Probe aus der Schicht unmittelbar über dem Metallregulus, oder aus der oberen Schicht der Salzphase stammte. Da man mit der Möglichkeit einer Emulgierung der Metallphase in der Salzphase während des Schüttelns und mit einem nicht vollständigen Absetzen dieser Emulsion rechnen musste, wurde der untere Teil der Salzphase nicht zur Analyse herangezogen. Im allgemeinen trat die stärkere Streuung der Analysenresultate einzelner Schichten, die auf Emulsionsbildung schliessen lässt, nur bei den Versuchen mit sehr cadmiumreicher Metallphase auf, was dadurch verständlich ist, dass die Grenzflächenspannung des reinen Cadmiums gegen Cadmiumchlorid überaus klein ist[2]) (4 Dyn $\cdot$ cm^{-1}).

Zur Analyse des Metallregulus musste eine geeignete Methode zur Trennung von Cadmium und Wismut gefunden werden. Da eine Trennung dieser beiden Elemente in der Technik kaum notwendig ist, fehlte es hier leider an einer guten und raschen Methode. Besonders die Bestimmung ganz geringer Cadmiummengen bei Gegenwart von viel Wismut stiess auf grosse Schwierigkeiten. Die von RICHARDSON[3]) empfohlene potentiometrische Bestimmung war für unsere Zwecke wenig geeignet, da es RICHARDSON bei seiner Methode mehr auf eine Bestimmung des

[1]) Vgl. LORENZ, FRAENKEL und SILBERSTEIN, Z. anorg. Ch. **131**, 247. 1923.
[2]) LORENZ und ADLER, loc. cit. [3]) RICHARDSON, Z. anorg. Ch. **84**, 277. 1913.

Wismuts ankam. Bei den gravimetrischen Methoden, besonders bei der Fällung als Hydroxyd, stellte es sich als grosser Übelstand heraus, dass durch die voluminösen Wismuthydroxydniederschläge Cadmium adsorbiert und mitgerissen wurde. Nach längeren analytischen Versuchen wurde eine Methode von FRESENIUS[1]) zur Trennung von Wismut und Cadmium mit einer Cadmiumbestimmung nach GIRSEWALD[2]) kombiniert. Der Regulus wurde in konzentrierter Salpetersäure gelöst, Kalilauge zugegeben bis zur bleibenden Rotfärbung von Phenolphthalein, so dass Cadmium und Wismut als Hydroxyde fallen. Dann wurde Kaliumcyanid im Überschuss zugesetzt, wobei Wismut als Kaliumwismutcyanid fällt, während Cadmium als Komplexsalz in Lösung bleibt. Die Lösung wurde $4^1/_2$ bis 5 Stunden mit Platinnetzelektroden bei 4·8 bis 5 Volt Spannung, etwa 1 Amp. Stromstärke und einer Temperatur von 40° C elektrolysiert, wobei das Cadmium quantitativ abgeschieden wird. Durch Wasserkühlung wurde die Temperatur auf 40° C gehalten, ohne diese wäre sie infolge der Stromwärme auf etwa 80° C gestiegen, was auf die Analysenergebnisse von Einfluss war. Die Methode bewährte sich sehr gut; zahlreiche Versuche mit bekannten Mengen ergaben nach einiger Praxis Werte, die niemals um mehr als ±0·5% schwankten.

Schwierigkeiten ergaben sich erst bei Analysen mit ganz geringen Cadmiumkonzentrationen (3 Molproz. Cadmium gegen 97 Molproz. Wismut). Hier wurde anscheinend durch Adsorption an den Niederschlag zu wenig Cadmium (mehrere Prozente) gefunden; es wurde deshalb versucht, die Elektrolyse durchzuführen, ohne vorher von dem gefällten Wismutsalz abzufiltrieren und den Niederschlag im Elektrolysiergefäss absitzen zu lassen. Nach besonders sorgfältigem Abwaschen der Kathode zeigte es sich, dass auf diese Weise die Cadmiumwerte höher lagen, etwa 0·3 bis 0·9% zu hoch; es ist also auch ursprünglich das an dem Niederschlag adsorbierte Cadmium zur Kathode gelangt. Daher wurden die Proben mit geringer Cadmiumkonzentration in der zuletzt beschriebenen Weise analysiert.

Für die cadmiumreichen Legierungen wurde die zuerst beschriebene noch genauere Methode beibehalten. Im übrigen lässt sich leicht feststellen, dass selbst ein analytischer Fehler von 3% auf das endgültige Versuchsergebnis (Verteilungskoeffizient) nahezu ohne Einfluss ist.

Nunmehr wurden aus der Cadmiumkonzentration in der Metallphase (c_1) und derjenigen der Salzphase (c_2), in Molprozenten ausgedrückt, der Verteilungskoeffizient

$$\frac{c_1}{c_2} = K$$

berechnet. Die Messungen wurden bei zwei Temperaturen durchgeführt, nämlich bei 590° und 690° C.

Tabelle 1 zeigt bis zur Konzentration von etwa 20% in der Metallphase eine sehr gute Konstanz des Verteilungskoeffizienten, bei stärkeren Konzentrationen ist natürlich der Verteilungssatz nicht mehr

---

[1]) FRESENIUS Lieb. Ann. **43**, 142. 1842. [2]) TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie, 5. Aufl.

Tabelle 1. $T = 590°$ C[1]).

Molprozent *Cd* in der Metallphase	Molprozent *Cd* in der Salzphase	$\frac{c_1}{c_2}$	Verteilungskoeffizient *K*
1·7	{0·39, 0·43, 0·41}	$\frac{1.7}{0.4}$	4·2
2·6	0·6	$\frac{2.6}{0.6}$	4·3
4·33	1·01	$\frac{4.33}{1.01}$	4·3
5·5	1·3	$\frac{5.5}{1.3}$	4·2
6·5	1·5	$\frac{6.5}{1.5}$	4·3
7·3	1·7	$\frac{7.3}{1.7}$	4·3
10·3	{2·2, 2·3}	$\frac{10.3}{2.3}$	4·4
11.8	2·7	$\frac{11.8}{2.7}$	4.4
15.1	3·5	$\frac{15.1}{3.5}$	4·3
18·4	4·2	$\frac{18.4}{4.2}$	4·4
23·4	5·2	$\frac{23.4}{5.2}$	4·5
		Mittel:	4·4

anwendbar[2]). An sich ist es schon bemerkenswert, dass er bis zu so hohen Konzentrationen, wie 20% gilt, da er bekanntlich nur für ideal verdünnte Lösungen abgeleitet ist.

Die eingesetzten Molprozentwerte sind meist Mittelwerte aus mehreren Versuchen und Analysen; durchschnittlich wurden pro Versuch zwei getrennte Analysen der Metallphase und vier von der Salzphase durchgeführt[3]). Trägt man die in der Tabelle 1 wiedergegebenen Resultate graphisch auf (als Abszisse: Konzentration des

[1]) Die Temperaturgenauigkeit schätzen wir relativ auf $\pm 2°$, während für den Absolutwert mit einem Fehler von $\pm 5°$ gerechnet werden muss; jedoch spielt der Absolutwert für die vorliegenden Fragen keine Rolle. [2]) R. Lorenz, Z. anorg. Ch. **178**, 346, 366. 1929. R. Lorenz und G. Schulz, Z. anorg. Ch. **179**, 339. 1929.
[3]) Eine indirekte Bestimmung des genebelten Cadmiums aus dem Cadmiumverlust des Regulus, wie sie sich beim Blei durchführen lässt, ist nicht statthaft, da geringe Mengen durch die Salzphase hindurch verdampfen und sich am oberen Ende des Röhrchens ansetzen.

Cadmiums in der Salzschmelze, als Ordinate: Konzentration des Cadmiums im Regulus, beide in Molprozenten), so erhält man eine lineare Funktion. Bis etwa 25% Cadmium wird der lineare Charakter beibehalten, dann tritt eine geringe Abbiegung auf (Fig. 1).

Eine analoge Versuchsreihe wurde bei 690° C vorgenommen, wobei sich ergab, dass die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts bei Systemen mit geringen Cadmiumkonzentrationen nicht sehr gross ist. Eine geringe Erhöhung der Löslichkeit in Salzschmelze mit steigender Temperatur tritt allerdings auf. Stärker ins Gewicht fällt diese Temperaturabhängigkeit erst bei ganz hohen Cadmiumkonzentrationen.

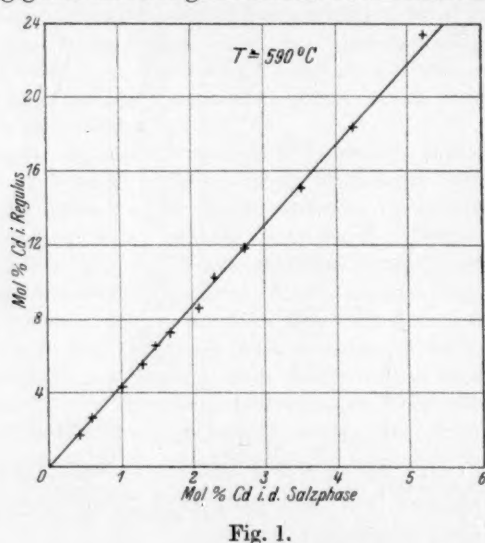


Fig. 1.

Wie Tabelle 2 zeigt, ist auch bei 690° C der Verteilungskoeffizient bis zu verhältnismässig hohen Cadmiumkonzentrationen (24%) in der Metallphase konstant; er ist etwas kleiner als bei 590° C (4·1 gegen 4·4 im Mittelwert), d. h. die Nebelung bei 690° C ist stärker. Bei höheren Cadmiumkonzentrationen treten naturgemäss auch hier Abweichungen vom idealen Verteilungssatz auf.

Fig. 2, die die graphische Darstellung der bei 690° C durchgeführten Versuche enthält, zeigt einen der Fig. 1 ganz analogen Verlauf, nämlich eine lineare Abhängigkeit der Cadmiumkonzentration des Nebels von der Cadmiumkonzentration in der Metallphase.

Damit ist die einatomige Lösung des Cadmiums im Cadmiumpyrosol auf diesem Wege eindeutig nachgewiesen.

Tabelle 2. $T = 690°$ C.

Molprozent *Cd* im Regulus	Molprozent *Cd* in der Salzphase	$\frac{c_1}{c_2}$	Verteilungskoeffizient *K*
4·68	1·1	$\frac{4{\cdot}68}{1{\cdot}1}$	4.2
4·79	1·2	$\frac{4{\cdot}79}{1{\cdot}2}$	4·0
8·35	1·93	$\frac{8{\cdot}35}{1{\cdot}93}$	4·3
12·15	3·0	$\frac{12{\cdot}15}{3}$	4·1
16·9	4·1	$\frac{16{\cdot}9}{4{\cdot}1}$	4·1
20·4	4·9	$\frac{20{\cdot}4}{4{\cdot}9}$	4·2
25·6	6·1	$\frac{25{\cdot}6}{6{\cdot}1}$	4·2
22·7	5·4	$\frac{22{\cdot}7}{5{\cdot}4}$	4·2
24·0	6·1	$\frac{24}{6{\cdot}1}$	4·0
		Mittel:	4·1

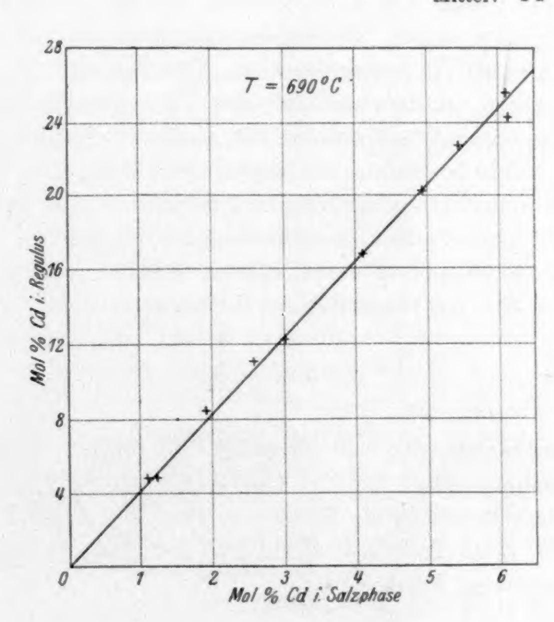


Fig. 2.

b) Henrysches Gesetz (Löslichkeitserniedrigung).

Die überraschend guten Ergebnisse veranlassten uns, nunmehr auch die zweite im theoretischen Teil besprochene von A. MAGNUS vorgeschlagene Methode mit Hilfe des HENRYschen Gesetzes (bzw. Löslichkeitserniedrigung) heranzuziehen. Es ist dort gezeigt worden, dass für den Fall einer einatomigen Lösung des Cadmiums seine Löslichkeit im Pyrosol bei Verwendung von reinem Cadmium als Metallphase erniedrigt wird, wenn man dieser einen Zusatz von Wismut macht; und zwar ist diese Löslichkeitserniedrigung proportional der Konzentration des Wismuts in der Metallphase. Ferner ist gezeigt worden, dass man mit Formel (3) die jeweilige Cadmiumkonzentration im Pyrosol berechnen kann[1]), wenn man die Nebelkonzentration für reines Cadmium als Metallphase, sowie die jeweilige Wismutkonzentration der Metallphase kennt. Weiterhin ergibt sich aus diesen Betrachtungen, dass die Kurve, die die Abhängigkeit des Cadmiumnebels von der Zusammensetzung der Metallphase wiedergibt — immer unter Voraussetzung einer einatomigen Lösung — nicht nur bei niedrigen Cadmiumkonzentrationen (unteres Ende der Kurve) sondern auch bei hohen Konzentrationen (oberes Ende der Kurve) linear sein muss; über den mittleren Teil der Kurve lässt sich von vornherein nichts aussagen. Es wurde daher nunmehr der obere Teil der Kurve untersucht, d. h. das Verteilungsgleichgewicht für cadmiumreiche Legierungen wurde ebenfalls einer Untersuchung unterzogen.

Die Cadmiumkonzentration der mit reinem Cadmium genebelten Salzschmelze wurde bestimmt; sie betrug 16·04 Atomproz. bei 690° C, hierauf die Konzentration an Nebel in Schmelzen, die mit wismuthaltigem Cadmium erhalten worden waren. Gleichzeitig wurde die bei Annahme atomdisperser Verteilung zu erwartende Konzentration des Nebels in der im theoretischen Teil angegebenen Weise nach Formel (3)

$$c = c_0 \frac{N}{N+n}$$

ermittelt.

Die Versuchsmethodik war die gleiche wie bisher; der für 100% Cadmium erhaltene Wert für die Cadmiumkonzentration im Nebel wurde besonders sorgfältig als Mittel von fünf Versuchen festgestellt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3, sowie Fig. 3 und 4, die Werte für c sind in Molprozenten angegeben.

---

[1]) Siehe theoretischer Teil.

Tabelle 3. $c_0 = 16{\cdot}04$. $T = 690°$ C.

$\frac{N}{N+n}$ in Prozent	c gefunden in Prozent	c berechnet in Prozent	Δ
76	12·4	12·0	+ 0·2
80·2	13·3	12·8	+ 0·5
85·4	13·9	13·7	+ 0·2
90·7	14·6	14·5	+ 0·1
91·4	14·5	14.6	− 0·1
93·8	15·2	15·0	+ 0·2
95·07	15·3	15·2	+ 0·1
95·6	15·5	15·3	+ 0·2
98·7	15·7	15·8	− 0·1
100	16·04	(16·04)	—

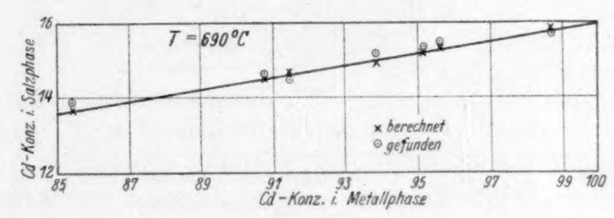


Fig. 3.

Auch hier stimmen die gefundenen Werte mit den berechneten befriedigend überein, wenn auch nicht so gut wie beim Verteilungssatz. Da fast immer zu etwas viel Cadmium gegenüber der Theorie gefunden wurde, sind die Abweichungen möglicherweise auf die eingangs erwähnte Emulsionsbildung zurückzuführen, die sich infolge der besonders kleinen Grenzflächenspannung von Cadmium gegen Cadmiumchlorid bei diesen cadmiumreichen Metallphasen stärker bemerkbar macht.

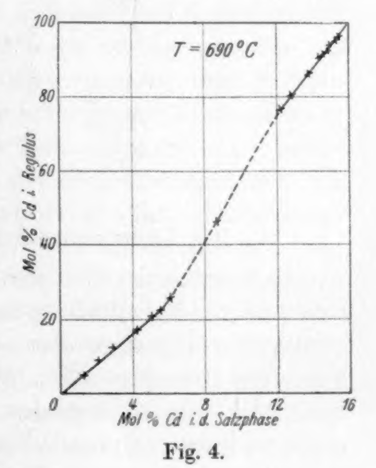


Fig. 4.

Die graphische Darstellung der Versuche ergibt naturgemäss ebenfalls eine lineare Funktion (Fig. 3).

Es lag nun nahe, einmal das gesamte Kurvenbild einer Isotherme von 1 bis 100 % Cadmium darzustellen (Fig. 4). Es ergeben sich zwei Geraden: von 0 bis 25 % Cadmium (Nernstscher Verteilungssatz)

und von etwa 75 bis 100% Cadmium (Henrysches Gesetz) ist die Kurve linear, dazwischen liegt eine Biegung.

c) Bodenkörperregel.

Schliesslich wurde das Problem vom Standpunkt der Wo. Ostwaldschen Bodenkörperregel (loc. cit.) aus betrachtet, d. h. es wurde geprüft, ob die Sättigungskonzentration des Cadmiums im Pyrosol unabhängig ist von der Menge Bodenkörper.

Es wurden gleiche Mengen Cadmiumchlorid mit der einfachen, doppelten, dreifachen und fünffachen Menge Bodenkörper (also Cadmium-Metall) auf 690° C erhitzt. Wie Tabelle 5 zeigt, wurde eine Änderung der Cadmiumkonzentration in der Salzphase in Abhängigkeit von der Menge des Bodenkörpers nicht gefunden; die Konzentration blieb bis auf eine ganz geringe gleichmässige Streuung von maximal 0·6% konstant.

Tabelle 5. $T = 690°$ C.

$Cd : CdCl_2$	Cadmiumkonzentration im Nebel in Atomprozenten	
1 : 1	15·8 16·3 16·1	Mittel = 16·04
2 : 1	16·2 16·0 16·4	
3 : 1	15·7 15·9 16·0	
5 : 1	15·9 15·9 16·3	

IV. Der Lösungszustand der Cadmiumatome im „Pyrosol".

R. Lorenz hat in seinem Buche (loc. cit.) auf den Zusammenhang zwischen der Nebelbildung und der Dampfspannung der Metalle hingewiesen und gezeigt, dass die Nebelbildung um so stärker ist, je höher der Dampfdruck ist. Man könnte hiernach und im Zusammenhang mit den vorliegenden Untersuchungen darauf kommen, die geschmolzenen „Pyrosole" als Metall-„Dämpfe" in Salzschmelzen anzusehen und annehmen, dass Beziehungen zwischen den gelösten Atomen und dem Lösungsmittel nicht bestehen. Gegen diese Auffassung sprechen aber andere sehr gewichtige Tatsachen, von denen

in erster Linie die gegenüber den schwach gefärbten Metalldämpfen sehr intensive Färbung der Pyrosole schon in geringen Konzentrationen zu nennen ist. Sie war es wohl neben anderen Momenten, die den Vergleich mit den wässerigen Hydrosolen wach rief und damit eine Stütze der kolloiden Theorie bildete. Nachdem aber nunmehr die Auffassung als kolloide Lösung für das geschmolzene Pyrosol endgültig erledigt ist, muss man sich nach einer anderen Erklärung für die starke Färbung umsehen und man wird in Analogie zu EITEL und LANGE (loc. cit.) anzunehmen haben, dass die Metallatome stark solvatisiert sind. Die hierdurch bewirkte Deformation der Elektronenbahnen wäre dann für die starke Veränderung der Lichtadsorptionsverhältnisse verantwortlich zu machen. Wie in Abschn. I erwähnt, spricht auch das beim Bleinebel festgestellte Aufhören der Nebelung bei Kaliumchloridzusatz, wenn die Schmelze die Zusammensetzung der Molekülverbindung $2\,PbCl_2 . KCl$ besitzt, für eine Solvatation der Metallatome. Eine derartige Solvatation ist der Ausdruck einer mehr oder weniger lockeren Bindung von Metallchloridmolekeln an die Metallatome und demgemäss sprechen EITEL und LANGE von einer „chemischen“ Einwirkung des Lösungsmittels.

Wir möchten eine derartige chemische Einwirkung durchaus nicht als etwas besonderes ansehen, da wohl nahezu bei jeder Lösung Kräfte (nach den modernen Anschauungen elektrischer Natur) zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff wirksam sind (Solvatation). Es ist allerdings denkbar, dass diese Kräfte im vorliegenden Fall so stark sind, dass sie zur Bildung einer Anlagerungsverbindung im Verhältnis 1:1 (Subchlorid) führen. Die der vorliegenden Untersuchung zugrunde liegenden thermodynamischen Betrachtungen sind unabhängig davon, ob derartige Beziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff bestehen oder nicht, und sie erlauben daher keine Unterscheidung zwischen beiden Fällen. Wir möchten daher die Frage, ob es sich im Cadmiumpyrosol um ein stark solvatisiertes Cadmiumatom oder um ein Subchlorid handelt, offen lassen, besonders da auch das Schmelzdiagramm von ATEN (loc. cit.) keinen Anhalt für das Vorliegen eines Subchlorids bietet. Wir weisen aber darauf hin, dass kürzlich v. HEVESY und LÖWENSTEIN[1]) auf Grund von Analogieuntersuchungen an den entsprechenden Quecksilberverbindungen die Existenz einer Anlagerungsverbindung im Verhältnis 1:1

[1]) v. HEVESY und LÖWENSTEIN, Z. anorg. Ch. **187**, 266. 1930.

(Subchlorid) annehmen, eine Auffassung, die, wie auch von den genannten Autoren betont wird, prinzipiell keinen Widerspruch zu unseren experimentellen Befunden darstellt.

Zum Schluss sei darauf hingewiesen, dass die Namen „Pyrosol" und „Metallnebel" — wenigstens für die klassischen Beispiele des Blei- und Cadmiumnebels — nunmehr nur noch historische Bedeutung besitzen und in Zukunft wohl fallen gelassen werden können. Es ist zweckmässig, mit Eitel und Lange von „Lösungen von Metallen in Salzschmelzen" zu sprechen. Die Bezeichnung „Pyronephelite"[1]) für die erstarrten Schmelzen, deren kolloiddisperse Natur von Lorenz und Eitel bewiesen worden ist, wird hierdurch natürlich nicht berührt.

Zusammenfassung.

1. Durch Untersuchung des Verteilungsgleichgewichts von Cadmium zwischen Wismut als einer Phase und Cadmiumchlorid als der anderen wird auf zwei Wegen, nämlich einmal mit Hilfe des Nernstschen Verteilungssatzes und weiterhin mit Hilfe des Henryschen Gesetzes eindeutig nachgewiesen, dass die Lösungen von Cadmium in Cadmiumchloridschmelzen („Pyrosole") nicht kolloidal sondern atomdispers sind, dass also das Cadmium einatomig gelöst wird.

2. Auch die von uns festgestellte Unabhängigkeit der Sättigungskonzentration von der Bodenkörpermenge spricht gegen die Auffassung als kolloide Lösung.

3. Es werden Betrachtungen über den Zustand der gelösten Cadmiumatome angestellt. Mit Eitel und Lange wird eine Solvatation der Metallatome angenommen.

4. Es wird eine einfache und schnelle analytische Methode zur Bestimmung von Cadmium neben Wismut, insbesondere bei Anwesenheit geringer Cadmiummengen ausgearbeitet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die materielle Unterstützung bei dieser Untersuchung.

[1]) Lorenz und Eitel, loc. cit.

Frankfurt a. M., Institut f. physikal. Chemie d. Universität.

Über die innere Reibung einiger Gase und Dämpfe. III.

Einfluss des Dipolmoments auf die Grösse der Sutherlandschen Konstanten.

Von

H. Braune und R. Linke.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 4. 30.)

Die SUTHERLANDschen Konstanten der Stoffe NH_3, H_2O, HCN, J_2, Cl_2, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, $SnCl_4$, $SnBr_4$ wurden aus der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung bestimmt. An Hand der Ergebnisse wurde die FALKENHAGENsche Formel für die SUTHERLANDsche Konstante von Dipolgasen diskutiert.

Das von SUTHERLAND zur Ableitung seiner bekannten Formel der inneren Reibung verwendete Molekülmodell nimmt starre Moleküle von definiertem Querschnitt an, die aufeinander Anziehungskräfte ausüben. Infolge der Anziehungskräfte der Moleküle gelangen auch noch solche Moleküle zum Stoss, die normalerweise ohne Austausch von Bewegungsgrösse aneinander vorbeifliegen würden. Daraus resultiert eine Verkleinerung der mittleren freien Weglänge, die (bei Aufrechterhaltung der einfachen Gleichung $\eta = 0{\cdot}499\, n m c \lambda$) formal als eine Vergrösserung des wirksamen Querschnitts gedeutet werden kann. Je höher die Temperatur, um so geringer ist wegen der höheren Translationsgeschwindigkeit dieser Effekt; bei extrem hoher Temperatur würde die einfache Formel den Querschnitt des starren Moleküls ergeben, während bei niedrigen Temperaturen dieser aus dem scheinbaren erst durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{1}{1+\frac{C}{T}}$ folgen würde. Die hier auftretende Grösse C ist der potentiellen Energie der Moleküle bei Berührung proportional. CHAPMAN[1]) hat gezeigt, dass das SUTHERLANDsche Ergebnis nur dann korrekt ist, wenn $C \ll T$. Ferner müsste für eine exakte Theorie die Annahme starrer Moleküle fallen gelassen und ersetzt werden durch mit einer höheren Potenz der Entfernung abnehmende Abstossungskräfte. In dieser Richtung bewegen sich

[1]) CHAPMAN, Phil. Trans. (A) **211**, 433. 1911.

Arbeiten von ENSKOG[1]) und in neuester Zeit solche von HASSÉ und COOK[2]).

Da diese Rechnungen jedoch nur für ganz bestimmte Werte der Exponenten im Anziehungs- und Abstossungsgesetz durchgeführt wurden und da andererseits die einfache SUTHERLANDsche Gleichung im allgemeinen erfahrungsgemäss den Temperaturverlauf der inneren Reibung über sehr grosse Temperaturintervalle befriedigend wiedergibt, wird es gerechtfertigt erscheinen, diese für die folgenden Betrachtungen, die doch nur halbquantitativen Charakter tragen, zugrunde zu legen.

Dass die zwischen den Molekülen wirksamen Kräfte als solche elektrischer Natur gedeutet werden können, haben DEBYE[3]) und KEESOM[4]) gezeigt. DEBYE machte auf den grundlegenden Unterschied aufmerksam, der besteht, je nachdem es sich um Moleküle handelt, die einen Dipol tragen, oder um solche, bei denen das nicht der Fall ist. Für Moleküle der letzteren Klasse, deren elektrisches Feld in nächster Näherung als von einem Quadrupol herrührend aufgefasst werden kann, zeigte DEBYE, dass Anziehungskräfte infolge eines Induktionseffekts auftreten und leitet (allerdings unter Vernachlässigung der Orientierungskräfte, deren Wichtigkeit KEESOM hervorhebt) die Gleichung ab:

$$a = \frac{6\pi N^2 \alpha \tau^2}{5\sigma^5}. \tag{1}$$

$$C = \frac{217 \cdot 7 \cdot P_0 \tau^2}{205 \cdot 20 \cdot \pi \cdot R \cdot \sigma^8}. \tag{2}$$

σ = Molekulardurchmesser,
a = VAN DER WAALSsche Konstante,
N = LOSCHMIDTsche Zahl,
α = Polarisierbarkeit,
$P_0 = \frac{4}{3} N \pi \alpha$ = Molekularpolarisation,
τ^2 = mittleres „elektrisches Trägheitsmoment".

FALKENHAGEN[5]) hat die Gedanken von DEBYE auf den Fall von Dipolgasen angewandt und findet für den zweiten Virialkoeffizienten der Zustandsgleichung den Wert

---

[1]) ENSKOG, Physikal. Z. **12**, 533. 1911. [2]) HASSÉ und COOK, Pr. Roy. Soc. (A) **125**, 196. 1929. [3]) DEBYE, Physikal. Z. **21**, 179. 1920. [4]) KEESOM, Physikal. Z. **22**, 129. 1921. [5]) FALKENHAGEN, Physikal. Z. **23**, 87. 1922.

$$B = \frac{2}{3}\pi N\sigma^3 - \frac{2}{3}\pi N\sigma^3\left[b_1\cdot\Theta + b_2\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + b_3\cdot\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3\cdots\right]. \quad (3)$$

$$\Theta = \frac{\mu^2}{k\cdot\sigma^3}.$$

μ = Dipolmoment,
k = BOLTZMANNsche Konstante.

Für die SUTHERLANDsche Konstante C gibt FALKENHAGEN im Anschluss an ENSKOG den Ausdruck

$$C = \frac{16\alpha\mu^2}{3k\cdot\sigma^6} \quad (4)$$

für hohe Temperaturen, d. h. unter Nichtberücksichtigung des Orientierungseffekts. FALKENHAGEN hat auch an NH_3, H_2O und SO_2 eine Prüfung an der Erfahrung vorzunehmen gesucht und eine Bestätigung seiner Formel zu finden geglaubt; bei näherer Betrachtung der gegebenen Zahlen zeigt sich jedoch, dass die von FALKENHAGEN berechnete Temperaturabhängigkeit von η wesentlich geringer ist als die beobachtete. Dazu kommt, dass das zur Verfügung stehende Material nicht genügend zuverlässig schien[1]). Wir haben deshalb eine Reihe von Messungen an einer Reihe von Gasen und Dämpfen, worunter sich auch eine grössere Zahl von Dipolstoffen befand, über ein erhebliches Temperaturintervall ausgeführt und an dem gewonnenen Zahlenmaterial und an der Literatur entnommenen Daten einer Anzahl weiterer Stoffe eine Prüfung der FALKENHAGENschen Formel durchgeführt.

Experimenteller Teil.

Die Messungen wurden ausgeführt mit dem gleichen Apparat, der bereits zu früheren Untersuchungen gedient hatte[2]), so dass darauf verwiesen werden kann. Folgende Stoffe wurden gemessen: 1. NH_3, 2. H_2O, 3. HCN, 4. J_2, 5. Cl_2, 6. CH_3Cl, 7. CH_2Cl_2, 8. $CHCl_3$, 9. CCl_4, 10. $HgCl_2$, 11. $HgBr_2$, 12. HgJ_2, 13. $SnCl_4$, 14. $SnBr_4$.

Nr. 1 wurde aus der Bombe entnommen, über $AgCl$ gereinigt, Nr. 5 aus der Bombe entnommen (Westeregeln), Nr. 3 Präparat von de Haen, Nr. 2 Leitfähigkeitswasser. Alle übrigen Präparate stammen

---

[1]) Vgl. die Kritik von RANKINE an seinen eigenen Messungen an NH_3 (Phil. Mag. **42**, 601. 1921). [2]) Z. physikal. Ch. (A) **137**, 176. 1928, im folgenden als I bezeichnet. Z. physikal. Ch. (A) **137**, 447. 1928, im folgenden als II zitiert. Bei dieser Gelegenheit sei ein dort auf S. 192 enthaltener Druckfehler berichtigt: Der Durchmesser des Brommoleküls muss dort sein $\sigma = 3{\cdot}84\cdot10^{-8}$ statt $3{\cdot}23\cdot10^{-8}$.

von Kahlbaum (puriss.). Die Beschickung des Apparats erfolgte bei Gasen und Stoffen, die bei Zimmertemperatur einen genügend hohen Dampfdruck aufweisen, analog wie in der früheren Arbeit bei Brom beschrieben. Nr. 4, 10, 11 und 12 wurden in ein Quarzröhrchen gefüllt, welches an den Apparat angeschmolzen wurde; nach Evakuieren und Ausglühen des Apparats zur Entfernung von Gasen wurde die Substanz in den Apparat überdestilliert, nachdem vorher dieser von der Pumpe abgeschmolzen war. Nr. 2, 13, 14 und 15 wurden im Vakuum in kleine Glasampullen destilliert. Mit den abgeschmolzenen Röhrchen wurde dann analog wie vorher beschrieben verfahren.

Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodiumelement (Versuchsreihe 2, 3, 5, 6 bis 9, 11, 13 bis 15) in Lindeck-Schaltung gemessen (Eichpunkte: Wassersiedepunkt, Naphthalinsiedepunkt, Schmelzpunkte von *Cd*, *Zn*, *Sb*) bzw. mit Silber-Konstantanelement (Versuchsreihe 1, 4, 10 und 12) und Siemens & Halske-Millivoltmeter (Eichpunkte wie vorher).

Besonderer Wert wurde darauf gelegt, durch wiederholte Neubeschickung des Apparats sich von der Reproduzierbarkeit der Messungen zu überzeugen. Namentlich wurde bei den organischen Stoffen geprüft, ob sich eine Abhängigkeit der Versuchswerte von der Zeit feststellen liess. Bis zu den in den Tabellen mitgeteilten Temperaturen war kein Einfluss von Zersetzung festzustellen. Vor und nach jeder Messreihe wurde eine Eichung mit Luft[1]) vorgenommen.

Die Versuchsresultate sind in den folgenden Tabellen enthalten. Zur Vereinfachung wurden zunächst die Messungen, die innerhalb eines Temperaturgebiets von 20° lagen, zu einem Mittel vereinigt, indem die Temperaturen und die $\frac{T^{3/2}}{\eta}$-Werte gemittelt wurden. Dies ist exakt, da die Sutherlandsche Gleichung in der Form geschrieben

$$T = K \cdot \frac{T^{3/2}}{\eta} - C$$

zeigt, dass die $T - \frac{T^{3/2}}{\eta}$-Kurve eine gerade Linie darstellt. Diese

[1]) Es wurden auch einige Messungen mit Luft bei höherer Temperatur angestellt, um zu prüfen, ob die früher (siehe I) gefundene leichte Abweichung von der Sutherlandschen Formel über 400° C reell ist. Die Ergebnisse entsprachen qualitativ den damaligen Beobachtungen, doch waren die Abweichungen nur etwa halb so gross wie damals. In Anbetracht der Tatsache, dass die Differenz kaum die Fehlergrenze überschreitet, möchten wir vorläufig von einer bestimmten Aussage absehen.

Mittelwerte wurden bei Ausgleichung durch die Methode der kleinsten Quadrate zugrunde gelegt. Es wurde als Gewicht jedesmal die Zahl der Einzelwerte (wobei „Einzelwert" das Mittel aus sechs aufeinanderfolgenden Messungen bedeutet, vgl. I), aus denen der Mittelwert gebildet war, eingesetzt. Die Abweichungen dieser Einzelwerte von der mittleren Geraden sind von derselben Grössenordnung wie in I und II. Die Tabellen enthalten im Kopf die Werte von C und K der SUTHERLANDschen Gleichung $\eta = \frac{K \cdot T^{3/2}}{T + C}$, welche die Versuchswerte darstellen, berechnet mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate. Ferner sind die Drucke für die einzelnen Messreihen angeführt, umgerechnet auf 293° abs. Da in keinem Falle eine Abhängigkeit der Werte vom Druck festgestellt wurde, sind sie in den Tabellen nicht getrennt aufgeführt. Bei manchen Stoffen zeigte sich bei tiefen Temperaturen eine Abweichung von der SUTHERLANDschen Gleichung, eine Tatsache, die schon öfter festgestellt wurde[1]); solche Werte sind bei der Berechnung von C und K nicht mit verwendet worden; in den Tabellen sind sie durch Einklammerung hervorgehoben.

1. NH_3.

Tabelle 1. $C = 626$. $K = 180{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$. Zwei Messreihen: $p_1 = 70$ mm, $p_2 = 140$ mm.

T^0	η beob. $\cdot 10^7$	η ber. $\cdot 10^7$	Δ in Prozent	Zahl der Einzelwerte
293·58	982·46	985·33	− 0·29	10
338·7	1168·7	1163·9	+ 0·59	3
405·3	1437·0	1425·2	+ 0·83	4
517·2	1855·3	1853·3	+ 0·11	4
560·1	1994·0	2013·1	− 0·95	1
598·93	2164·3	2155·4	+ 0·41	3
606·3	2182·5	2182·2	± 0	2
667·0	2439·0	2431·6	+ 0·3	3
714·25	2547·8	2565·3	− 0·69	4

In neuerer Zeit beobachteten RANKINE und SMITH[2]) die innere Reibung von Ammoniak nach der Durchströmungsmethode und massen bei 100° C die innere Reibung $\eta = 1303 \cdot 10^{-7}$. Aus den oben genannten Konstanten berechnet sich $\eta = 1299 \cdot 10^{-7}$. Der Unterschied

[1]) Vgl. z. B. bei Brom (siehe I). Siehe auch NASINI, Phil. Mag. 78, 596. 1929.
[2]) RANKINE und SMITH, Phil. Mag. 42, 601. 1921.

beträgt 0·3%. Bei 15° C beobachteten RANKINE und SMITH einen Wert $\eta = 977 \cdot 10^{-1}$, unser Wert ist $\eta = 971 \cdot 10^{-7}$. Der Unterschied beträgt 0·6%. RANKINE und SMITH betrachteten ihren Wert bei 15° C als falsch, da sie bei dieser Temperatur eine Absorption des Gases an den Gefässwänden feststellten. Infolge dieser Absorption würde ein Teil des Gases nicht durch die Kapillare getrieben und entzöge sich so der Messung. Ausserdem ging aus ihren Messungen ein Wert von 520 für C hervor, der ihnen als unwahrscheinlich gross erschien. Sie nahmen deshalb für die Berechnung der SUTHERLANDschen Konstanten einen Mittelwert aus den Messungen bei 0° C von VOGEL ($\eta = 926 \cdot 10^{-7}$) und THOMSEN ($\eta = 960 \cdot 10^{-7}$) gleich $943 \cdot 10^{-7}$. Dieser Mittelwert weicht von unserem auf 0° extrapolierten $\eta = 904 \cdot 10^{-7}$ um 4·3% ab. Hieraus ist zu ersehen, dass der von RANKINE und SMITH bei 15° C bestimmte Wert der Wirklichkeit besser entspricht, als der von ihnen bei 0° C angenommene. Aus ihrem Wert bei 100° C und dem gemittelten bei 0° C errechnen RANKINE und SMITH $C = 370$.

2. H_2O.

Tabelle 2. $C = 961$. $K = 223{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$. Zwei Messreihen: $p_1 = 210$ mm, $p_2 = 120$ mm.

T^0	η beob. · 10^7	η ber. · 10^7	Δ in Proz.	Zahl der Messungen
293·2	937·3	(894·8)	+ 4·6	2 Gesättigter Wasserdampf
365·6	1178	1180	− 0·2	3
380·5	1242	1237	+ 0·4	1
483·3	1638	1644	− 0·4	3
586·1	2149	2150	− 0·1	3
639·4	2261	2259	+ 0·1	1
679·6	2422	2415	+ 0·3	1

An überhitztem Wasserdampf liegen Messungen von SMITH[1]) vor. Er findet $C = 650$. Die Werte von SMITH fügen sich nicht gut der SUTHERLANDschen Gleichung. Die $T - \frac{T^{3/2}}{\eta}$-Kurve zeigt eine deutliche Krümmung. Das zeigt auch folgende Tabelle, in der die Zahlen von SMITH verglichen sind mit den Werten, die sich mit den aus unseren Messresultaten gefundenen Konstanten berechnen.

[1]) SMITH, Pr. Roy. Soc. (A) **106**, 83. 104.

Tabelle 3.

T^0	η ber. · 10^7	η Smith · 10^7	Δ in Proz.
373·0	1208	1270	+ 5·8
424·2	1442	1450	+ 0·57
480·1	1631	1680	+ 2·9
532·3	1837	1900	+ 3·4

3. *HCN*.

Tabelle 4. $C = 901$. $K = 175{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$. Zwei Messreihen: $p = 200$ mm.

T^0	η beob. · 10^7	η ber. · 10^7	Δ in Prozent	Zahl der Messungen
294·1	740·0	734·9	+ 0·8	3
378·97	1010	1010	—	3
503·8	1403	1411	— 0·57	3
547·0	1530	1547	— 1·1	2
607·5	1739	1739	—	2

4. J_2.

Tabelle 5. $C = 568$. $K = 219{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$. Eine Messreihe: $p = 60$ mm.

T^0	η beob. · 10^7	η ber. · 10^7	Δ in Prozent	Zahl der Einzelwerte
379·3	1785·0	(1708	+ 4·3)	2
505·33	2318·7	2317·8	+ 0·04	3
552·3	2561·0	2537·2	+ 0·94	1
602·07	2747·7	2764·8	— 0·62	3
669·7	3064·5	3066·4	— 0·06	2
710·7	3250·0	3244·8	+ 0·16	4
795·8	3604·0	3604·7	± 0	2

Für Jod liegt eine Messreihe von Rankine[1]) vor, dessen Werte mit den unserigen gut übereinstimmen. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse Rankines aufgeführt zusammen mit den Werten, die sich aus den von uns gefundenen Konstanten berechnen.

Tabelle 6.

T^0	η Rankine · 10^7	η ber. · 10^7	Δ in Proz.
443·0	2038·0	2019·3	+ 0·94
478·4	2198·0	2190·7	+ 0·37
520·1	2397·0	2388·2	+ 0·38

[1]) Rankine, Pr. Roy. Soc. **91**, 201. 1915.

Aus Rankines Beobachtungen folgt $C = 590$ in praktischer Übereinstimmung mit unserem Wert.

5. Cl_2.

Tabelle 7. $C = 351$. $K = 168{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$. Zwei Messreihen: $p = 90$ mm.

T^0	η beob. · 10^7	η ber. · 10^7	Δ in Prozent	Zahl der Messungen
288·8	1294	1291	— 0·15	3
498·7	2191	2155	— 1·6	2
570·2	2480	2471	— 0·35	2
580·5	2539	2527	— 0·48	1
606·6	2626	2625	0	1
675·9	2870	2880	+ 0·35	1
692·7	2948	2965	+ 0·57	1
747·5	3143	3129	— 0·45	2
772·0	3209	3219	+ 0·31	2

Für Chlor lagen ebenfalls Messungen von Rankine[1]) vor, die mit den unserigen, namentlich was den Temperatureinfluss betrifft, gut übereinstimmen. Rankine gibt an $C = 325$, praktisch identisch mit unserem Wert.

T^0	η ber. · 10^7	η Rankine · 10^7	Δ in Proz.
285·7	1276	1297	+ 1·7
372·1	1670	1688	+ 1·1

η ber. sind wieder die mit unseren Konstanten berechneten Werte.

6. CH_3Cl.

Tabelle 8. $C = 441$. $K = 151{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$. Zwei Messreihen: $p = 250$ mm.

T^0	η beob. · 10^7	η ber. · 10^7	Δ in Prozent	Zahl der Messungen
292·7	1033	1031	+ 0·2	4
380·1	1364	1365	0	2
492·5	1769	1771	— 0·1	3
530·4	1895	1902	— 0·4	1
573·5	2044	2049	— 0·2	4

Einige Messungen anderer Autoren sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

[1]) Rankine, Nature 88, 470. 1912.

Tabelle 9.

T^0	η ber. · 10^7	η beob. · 10^7	Δ in Proz.	Beobachter
273	955·6	1025	+ 6·8	GRAHAM[1])
273	955·6	978	+ 2·3	VOGEL[1])
273	955·6	983	+ 2·8	TITANI[2])
293	1033	1160	+10·9	GRAHAM[1])
257·7	895	936	+ 4·6	BREITENBACH[1])
288·0	1014	1053	+ 3·9	„
372·1	1335	1384	+ 3·5	„
455·4	1640	1706	+ 4·0	„
575·0	2053	2139	+ 4·2	„

Die Werte der anderen Beobachter liegen durchweg etwas höher, vielleicht ist an den Einfluss geringer fremder Beimengungen zu denken, da die neueren Messungen (VOGEL, TITANI) sich den unserigen merklich nähern.

Der Temperaturgang ist bei BREITENBACH der gleiche wie bei uns (BREITENBACH gibt an $C = 454$). TITANI erwähnt in dem uns vorliegenden Auszug ohne Zahlenangabe eine Messung bei 120° C und gibt an $C = 380$.

7. CH_2Cl_2.

Tabelle 10. $C = 425$. $K = 140·3 \cdot 10^{-7}$. Zwei Messreihen: $p = 250$ mm.

T^0	η beob. · 10^7	η ber. · 10^7	Δ in Prozent	Zahl der Messungen
295·2	990·8	987·9	+0·3	2
373·3	1267	1266	0	4
492·2	1667	1670	− 0·2	4
531·9	1798	1806	− 0·4	4
582·6	1956	1957	0	4

8. $CHCl_3$.

Tabelle 11. $C = 462$. $K = 144·2 \cdot 10^{-7}$. Zwei Messreihen: $p = 250$ mm.

T^0	η beob. · 10^7	η ber. · 10^7	Δ in Prozent	Zahl der Messungen
293·3	1001	959	+4·2	3
382·8	1281	1278	+0·2	3
496·2	1662	1663	0	4
525·6	1756	1759	− 0·16	2
547·6	1827	1830	− 0·17	2
602·6	2006	2003	+ 0·15	3
618·5	2074	2052	+1·1	1

Die Abweichung bei 293·3 dürfte reell sein, da auch VOGEL[3]) und PULUJ[4]) entsprechende Werte finden.

---

[1]) Zitiert nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen. [2]) TOSHIZÔ TITANI, Bl. Inst. physical and chemical Research Tokio (Abstracts) 8, 49. 1929. [3]) VOGEL, Ann. Physik **43**, 1235. 1914. [4]) PULUJ, Ber. Wien. Akad. (2) **78**, 279. 1878.

T^0	η beob. · 10^7	η ber. · 10^7	Δ in Proz.	Beobachter
273·0	959	885·2	+ 7·7	Puluj
273·0	944	885·2	+ 6·3	Vogel
290·4	1029	978·4	+ 8·3	Puluj

Zwei Messungen von Rappenecker[1]) bei $T = 373·0$ und 485·5 scheinen uns durch Messfehler entstellt zu sein. Rappenecker gibt an $C = 292$, was einer viel geringeren Temperaturabhängigkeit entspricht, als sie unsere über ein mehr als doppelt so grosses Temperaturintervall ausgedehnten Messungen zeigen.

9. CCl_4.

Tabelle 12. $C = 492$. $K = 139·8 \cdot 10^{-7}$. Zwei Messreihen: $p = 80$ mm.

T^0	η beob. · 10^7	η ber. · 10^7	Δ in Prozent	Zahl der Messungen
(296·3	1000	984·0	+ 1·6	6)
(388·4	1264	1215	+ 3·9	5)
500·95	1581	1579	+ 0·15	2
531·1	1676	1673	+ 0·18	2
565·2	1765	1777	− 0·7	1
582·0	1818	1832	− 0·8	2
650·1	2025	2029	− 0·2	1
665·6	2106	2073	+ 1·5	4
760·6	2336	2341	− 0·2	1

10. $HgCl_2$.

Tabelle 13. $C = 947$. $K = 303·9 \cdot 10^{-7}$. Drei Messreihen: $p_1 = 50$ mm, $p_2 = 50$ mm, $p_3 = 75$ mm.

T^0	η beob. · 10^7	η ber. · 10^7	Δ in Prozent	Zahl der Messungen
528·0	2497	2499	− 0·08	1
550·2	2611	2655	− 1·66	1
561·7	2673	2683	− 0·37	2
584·9	2803	2806	− 0·15	2
608·8	2954	2934	+ 0·68	1
633·73	3064	3066	− 0·07	3
644·5	3123	3123	0	4
651·8	3194	3162	+ 1·0	1
686·6	3318	3300	+ 0·5	1
702·8	3435	3431	+ 0·1	2
719·0	3479	3527	− 1·4	2
731·9	3599	3583	+ 0·55	3
765·4	3764	3755	+ 0·24	1
797·8	3930	3925	+ 0·13	1
860·5	4271	4246	+ 0·6	1

[1]) Rappenecker, Z. physikal. Ch. 72, 695. 1910.

11. $HgBr_2$.

Tabelle 14. $C = 657$. $K = 242{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$. Drei Messreihen: $p_1 = 60$ mm, $p_2 = 90$ mm, $p_3 = 100$ mm.

T^0	η beob. · 10^7	η ber. · 10^7	Δ in Prozent	Zahl der Messungen
492·2	2327	2310	+ 0·7	1
525·4	2485	2468	+ 0·7	1
582·08	2741	2711	+ 1·1	6
651·33	3091	3080	+ 0·3	4
681·5	3191	3221	− 1·0	4
721·6	3389	3405	− 0·5	2
737·5	3454	3481	− 0·9	1
747·55	3559	3529	+ 0·87	2
759·8	3583	3584	0	1
770·93	3612	3635	− 0·55	3
789·4	3711	3716	− 0·1	2
813·7	3868	3826	+ 1·1	1
842·7	3947	3955	− 0·2	2
854·7	4045	4007	+ 1·0	2

12. HgJ_2.

Tabelle 15. $C = 717$. $K = 230{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$. Zwei Messreihen: $p_1 = 65$ mm, $p_2 = 65$ mm.

T^0	η beob. · 10^7	η ber. · 10^7	Δ in Prozent	Zahl der Einzelwerte
555·95	2387·0	2374·0	+ 0·55	2
614·1	2629·7	2635·4	− 0·21	3
666·45	2861·0	2867·0	− 0·21	2
617·5	3087·7	3088·4	± 0	4
785·3	3365·7	3385·0	− 0·57	3

13. $SnCl_4$.

Tabelle 16. $C = 432$. $K = 144{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$. Drei Messreihen: $p_1 = 105$ mm, $p_2 = 48$ mm, $p_3 = 70$ mm.

T^0	η beob. · 10^7	η ber. · 10^7	Δ in Prozent	Zahl der Messungen
380·6	1333	1318	+ 1·1	2
483·9	1676	1676	0	3
578·3	1978	1985	− 0·4	2
611·5	2058	2090	− 1·5	2
653·4	2208	2219	− 0·4	2
674·7	2286	2288	− 0·1	2
692·6	2316	2338	− 0·9	1
710·7	2376	2392	− 0·7	2
768·7	2552	2562	− 0·4	2
719·0	2378	2417	− 1·7	2
864·9	2847	2830	+ 0·7	1

14. $SnBr_4$.

Tabelle 17. $C = 525$. $K = 167{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$. Zwei Messreihen: $p_1 = 50$ mm, $p_2 = 65$ mm.

T^{0}	η beob. · 10^{7}	η ber. · 10^{7}	Δ in Prozent	Zahl der Messungen
492·9	1809	1800	+ 0·5	3
526·9	1926	1922	+ 0·2	2
579·1	2098	2112	− 0·65	3
687·3	2467	2485	− 0·75	3
759·5	2720	2723	− 0·1	2
850·9	3075	3016	+ 1·9	1
(377·8	1456	1360	+ 6·6	5)

Diskussion der Ergebnisse.

Zur Prüfung der Falkenhagenschen Formel (4) wurden ausser den von uns gemessenen Dipolgasen NH_3, H_2O, HCN, J_2, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$[1]) noch eine Reihe von Stoffen herangezogen, für die die Daten in der Literatur zu finden waren. Die Dipolmomente wurden der Zusammenstellung in dem Buche von Debye „Polare Molekeln" entnommen (der Wert für HCN im Gaszustand wurde im hiesigen Institut von cand. chem. Asche bestimmt), der Durchmesserwert aus den Messungen der inneren Reibung und die Polarisierbarkeit α aus den Brechungsexponenten[2]) berechnet. In Fällen, wo genügende Daten vorlagen, wurde die Extrapolation auf unendlich lange Wellen mit Hilfe der Cauchyschen Formel vorgenommen (NH_3, HCl, HBr, HJ, H_2O, CH_3Cl, $CHCl_3$, SO_2), sonst wurde die Brechung für die D-Linie benutzt. Da die Extrapolation auf unendlich lange Wellen nur wenige Prozente beträgt, ist der Unterschied bedeutungslos. Für PH_3 liegt nur eine Beobachtung für „weisses Licht" vor. Für CH_2Cl_2, für welches keine Daten zu finden waren, wurde für den Brechungsexponenten das Mittel aus den Werten für CH_3Cl und $CHCl_3$ genommen. Als Dichte bei 0° C und 760 mm wurde stets die ideale Gasdichte eingesetzt. Das Ergebnis ist in Tabelle 18 enthalten.

Die Betrachtung der Tabelle lehrt, dass von einer Bestätigung der Falkenhagenschen Gleichung keine Rede zu sein scheint. Z. B. wächst in der Reihe der Cl_2-substituierten Methane μ von 0 bis zu dem recht hohen Wert von $1{\cdot}97 \cdot 10^{-18}$, während die C-Werte durchaus

[1]) Die Zinnhalogenide sind wohl als dipolfrei anzusehen, da nach Messungen von Williams SnJ_4 das Moment O besitzt. Für die Quecksilberhalogenide liegen bisher noch keine Messungen vor; Untersuchungen darüber sind im Gange. [2]) Zitiert nach Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

Tabelle 18.

Stoff	n	$\alpha \cdot 10^{24}$	$\mu \cdot 10^{18}$	$\sigma \cdot 10^8$ cm	C_{ber}	C_{beob}	$\frac{C_{beob}}{C_{ber}}$
HCl	1·000429 CUTHBERTSON u. MASCART	2·395	1·034 ZAHN	2·933 HARLE	156	357 HARLE	0·44
HBr	1·000597 CUTHBERTSON	3·498	0·788 ZAHN	3·116 HARLE	92	375 HARLE	0·26
HJ	1·000885 CUTHBERTSON	5·231	0·382 ZAHN	3·434 HARLE	18	390 HARLE	0·04
H_2O	1·000325 CUTHBERTSON	1·651	1·87 JONA	2·286 diese Arbeit	1587	961 diese Arbeit	1·65
H_2S	1·0006 MASCART	2·304	0·931 ZAHN	3·138 RANKINE u. SMITH	81	331 RANKINE u. SMITH	0·246
NH_3	1·000365 CUTHBERTSON	2·113	1·44 ZAHN	2·396 diese Arbeit	892	626 diese Arbeit	1·42
PH_3	1·000789 DULONG	4·670	0·55 WATSON	3·406 RANKINE u. SMITH	44	290 RANKINE u. SMITH	0·15
HCN	1·000438 MASCART	3·221	2·86 BRAUNE u. ASCHE	2·870 diese Arbeit	1920	901 diese Arbeit	2·13
J_2	1·0021 CUTHBERTSON	11·7	1·2 WILLIAMS	4·48 diese Arbeit	81	568 diese Arbeit	0·14
SO_2	1·000638 CUTHBERTSON	3·736	1·61 ZAHN	3·52 SMITH	202	416 SMITH	0·48
(CH_4	—	—	—	—	—	198) RANKINE	—
CH_3Cl	1·000870 MASCART	4·991	1·97 SÄNGER	3·603 diese Arbeit	345	441 diese Arbeit	0·77
CH_2Cl_2	1·001167 interpoliert	6·761	1·59 SÄNGER	4·26 diese Arbeit	111	425 diese Arbeit	0·26
$CHCl_3$	1·001464 MASCART	8·524	0·95 SÄNGER	4·576 diese Arbeit	33	462 diese Arbeit	0·078
(CCl_4	—	—	—	—	—	492)	—
Äthyläther .	1·001544 MASCART	8·816	1·2 WILLIAMS	4·8 RAPPENECKER	34	325 RAPPENECKER	0·105
Methylacetat	1·001138 MASCART	6·467	1·67 WILLIAMS	3·8 RAPPENECKER	185	660 RAPPENECKER	0·28
Äthylacetat .	1·00158 LORENZ	8·82	1·74 WILLIAMS	4·2 RAPPENECKER	189	650 RAPPENECKER	0·29
Äthylalkohol	1·000885 MASCART	5·77	1·7 HÖJENDAHL	3·6 RAPPENECKER	304	525 RAPPENECKER	0·58
Aceton	1·0011 MASCART	5·88	2·95 WILLIAMS	3·926 RAPPENECKER	544	670 RAPPENECKER	0·81

keinen entsprechenden Gang zeigen; die C-Werte vom mono-, di- und tri-Substitutionsprodukt sind fast identisch, CH_4 hat zwar ein merklich kleineres C, das ebenfalls keinen Dipol tragende CCl_4 besitzt aber sogar ein etwas grösseres C als die vorerwähnten Substitutionsprodukte. Ebenso zeigen auch die übrigen keine Dipole besitzenden Stoffe im allgemeinen SUTHERLANDsche Konstanten von ähnlicher Grössenordnung.

Bei allgemeiner Übersicht lässt sich erkennen, dass bei kleinen μ-Werten die beobachteten C-Werte sich sogar grössenordnungsmässig von den nach FALKENHAGEN berechneten unterscheiden, z. B. HJ $C_{\text{gef}} = 390$, $C_{\text{ber}} = 18$, während bei sehr grossem μ wenigstens grössenordnungsmässige Übereinstimmung vorhanden ist.

Der Grund hierfür liegt ganz offenbar in folgendem: FALKENHAGEN berücksichtigt in seiner Formel nur den induzierenden Einfluss des Dipols, während doch aus der Existenz grössenordnungsmässig ähnlicher C-Werte bei dipolfreien Gasen hervorgeht, dass Ladungen, deren Schwerpunkte zusammenfallen, anziehende Wirkungen ausüben können, die der Grösse nach nicht allzuviel geringer sind. Im allgemeinen Falle werden wir also einander überlagernde Wirkungen des Dipols und eines Quadrupols haben. Danach würde zu vermuten sein, dass die FALKENHAGENsche Gleichung als Grenzformel für sehr grosse μ den Tatsachen entspricht. Zur Veranschaulichung der Verhältnisse diene die Fig. 1. Hierin ist der Quotient $\frac{C_{\text{ber}}}{C_{\text{beob}}}$ als Funktion von μ^2 aufgetragen. Die Numerierung der Stoffe entspricht der in der später folgenden Tabelle (Tabelle 19, S. 212). Man erkennt deutlich ein im allgemeinen vorhandenes Ansteigen des Quotienten mit wachsendem μ^2, und es scheint, wenn man die Klasse der Hydride ins Auge fasst, recht deutlich, dass für sehr grosse μ^2 ein Grenzwert erreicht wird. Man erkennt aber ferner, dass der Wert des Quotienten noch von anderen Einflüssen abhängig sein muss. Denn für die organischen Stoffe $CHCl_3$, CH_2Cl_2, CH_3Cl, Methylacetat, Äthylacetat, Äther, Alkohol und Aceton steigt zwar der Quotient mit wachsendem μ^2 ebenfalls an, die Absolutwerte sind aber ganz wesentlich niedriger als bei den Hydriden mit gleichem μ^2 (vgl. z. B. Aceton und HCN).

Wenn die FALKENHAGENsche Formel wenigstens als Grenzformel für grosse μ^2 zuträfe, so müsste der Grenzwert für $\frac{C_{\text{ber}}}{C_{\text{beob}}} = 1$ sein. Wie die Zahlen für die Hydride zeigen, scheint er wesentlich über 2

zu liegen. Darin dürfte allerdings kein Argument gegen die FALKENHAGENsche Gleichung zu erblicken sein; da in dem Ausdruck für C im Nenner die sechste Potenz des Durchmessers vorkommt, sind die so berechneten C äusserst empfindlich gegen selbst kleine Fehler im Wert des Durchmessers. Man braucht nur anzunehmen, dass die aus den Reibungsbeobachtungen mittels der SUTHERLANDschen Gleichung berechneten Durchmesser infolge der Unvollkommenheit dieser Formel eine prozentisch konstante Differenz gegen diejenigen Werte zeigen,

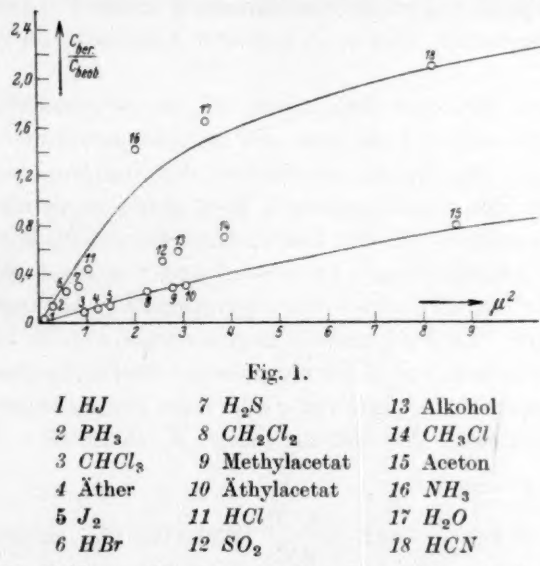


Fig. 1.

1	HJ	7	H_2S	13	Alkohol
2	PH_3	8	CH_2Cl_2	14	CH_3Cl
3	$CHCl_3$	9	Methylacetat	15	Aceton
4	Äther	10	Äthylacetat	16	NH_3
5	J_2	11	HCl	17	H_2O
6	HBr	12	SO_2	18	HCN

Die Zahlen in Fig. 2 entsprechen den gleichen Stoffen.

die in die FALKENHAGENsche Formel einzusetzen wären. Hierfür spricht, dass für einige einatomige Gase A, Hg, Cd, Zn in der Tat nach der SUTHERLANDschen Gleichung Durchmesser sich errechnen, die 21, 17, 21 und 17%, im Mittel 19% kleiner sind als der Abstand der Atome im Kristall nach röntgenographischen Untersuchungen[1]) (siehe Arbeit II). Auch nach Rechnungen für spezielle Modelle von LENNARD-JONES[2]) (Zustandsgleichung und Gasreibung) und HASSÉ und COOK (Gasreibung) ergeben sich erheblich grössere „Durchmesser"

[1]) Freilich muss man sich bewusst bleiben, dass die nach beiden Methoden gemessenen Grössen vielleicht nicht streng vergleichbar sind, weil im Falle der Gasreibung die „Einbeulung" durch die kinetische Energie der Moleküle in Frage kommt. [2]) LENNARD und JONES, Pr. Roy. Soc. (A) **106**, 441. 1924 und loc. cit.

(d. h. der Abstand, bis auf den die Zentren sich nähern können) als nach der SUTHERLANDschen Gleichung[1]).

Wenn nun natürlich auch zuzugeben ist, dass der Abstand im Kristallgitter nicht identisch sein muss mit dem bei der Gasreibung massgebenden σ, so scheint es doch wohl wahrscheinlich, dass man eine grössere Annäherung an die wirklichen Verhältnisse erreicht, wenn man das nach SUTHERLAND berechnete σ entsprechend obigen Ausführungen um 19% vergrössert. Im folgenden sind also stets die in dieser Weise korrigierten Durchmesser σ' in die FALKENHAGENsche Gleichung eingesetzt. Die so berechnete Konstante sei mit C'_{Dip} bezeichnet.

Wie oben hervorgehoben, muss sich die SUTHERLANDsche Konstante im allgemeinen Falle aus zwei Anteilen zusammensetzen, von denen der eine der Dipol-, der andere der Quadrupolwirkung entspricht. Über den Quadrupolanteil lässt sich von vornherein nichts Bestimmtes aussagen. In der DEBYEschen Formel (2) tritt im Zähler α und τ, im Nenner σ^8 auf. Da $\alpha \sim \sigma^3$ und τ wenigstens annähernd proportional σ^3 ist, so dürfte keine ausgesprochene Abhängigkeit für C von σ bestehen. Es wird deshalb angenommen werden können, dass die Quadrupolanteile von C für verschiedene Stoffe regellos, d. h. ohne ausgesprochene Abhängigkeit von σ oder α um einen gewissen mittleren Wert gruppiert sind. Nennen wir diesen K, so ist also

$$C_{\text{beob}} = C'_{\text{Dip}} + K.$$

$$\frac{C_{\text{beob}}}{C'_{\text{Dip}}} = 1 + \frac{K}{C'_{\text{Dip}}} = 1 + \frac{K'\sigma^6}{\alpha\mu^2} \text{ (Wert für } C'_{\text{Dip}} \text{ eingesetzt)}$$

oder wegen $\alpha \sim \sigma^3$ und bei Einführung der in der DEBYEschen Grundgleichung[2]) in der Theorie der Dipole auftretende Grösse $a = \frac{4\pi N\mu^2}{9k}$

$$\frac{C_{\text{beob}}}{C'_{\text{Dip}}} = f = 1 + K'' \cdot \frac{v}{a} \left(v = \frac{\pi N \sigma^3}{6}\right),$$

d. h. f sollte, von einer unregelmässigen Streuung abgesehen, eine lineare Funktion von $\frac{v}{a}$ sein. Die Streuung der wirklichen Werte

[1]) Auch die Möglichkeit, dass die Gleichung von FALKENHAGEN einen Fehler im Zahlenfaktor enthält (z. B. rechnet FALKENHAGEN mit gleicher Geschwindigkeit der Moleküle) ist in Betracht zu ziehen.

[2]) $P = \frac{a}{T} + b$, P = Molekularpolarisation, $\frac{a}{T}$ = Dipolanteil, b = temperaturunabhängiger Anteil der Molekularpolarisation (Elektronen- und Atompolarisation).

von f sollte sich am wenigsten bemerkbar machen für kleine Werte von $\frac{v}{a}$.

Es wurde zunächst in Fig. 2 (siehe auch Tabelle 19, S. 212) der Logarithmus f als Funktion von $\frac{v}{a}$ aufgetragen, weil so die Beurteilung der individuellen Abweichung von einer mittleren Funktion besser möglich ist. Es bestätigt sich zunächst, dass in der Tat die Punkte regellos um eine mittlere Kurve verteilt sind; die Streuung wird mit

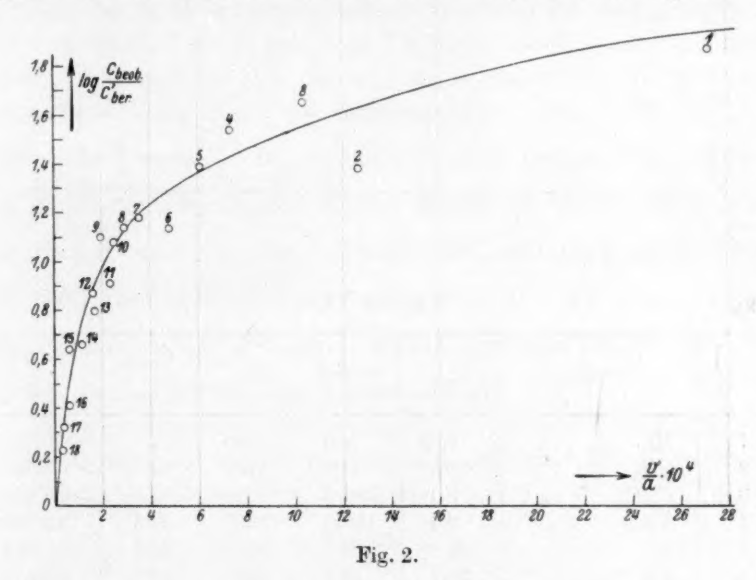


Fig. 2.

wachsendem $\frac{v}{a}$ auffallend deutlicher. Die Kurve lässt sich zwanglos auf Null extrapolieren, d. h. $C_{\text{beob}} \sim C'_{\text{Dip}}$ für grosse Werte des Quotienten $\frac{v}{a}$ bzw. $\frac{\mu^2}{\sigma^3}$.

Werden die der mittleren Kurve entnommenen Werte von f selbst gegen $\frac{v}{a}$ aufgetragen (Fig. 3), so resultiert in Übereinstimmung mit Gleichung (4) eine praktisch gerade Linie, die bei verschwindendem $\frac{v}{a}$ dem Wert Eins zustrebt.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass in dem vorliegenden Versuchsmaterial der Einfluss des Dipolmoments auf die

Grösse der SUTHERLANDschen Konstanten deutlich zutage tritt, aber durch die Wirkung des Quadrupolmoments überlagert wird.

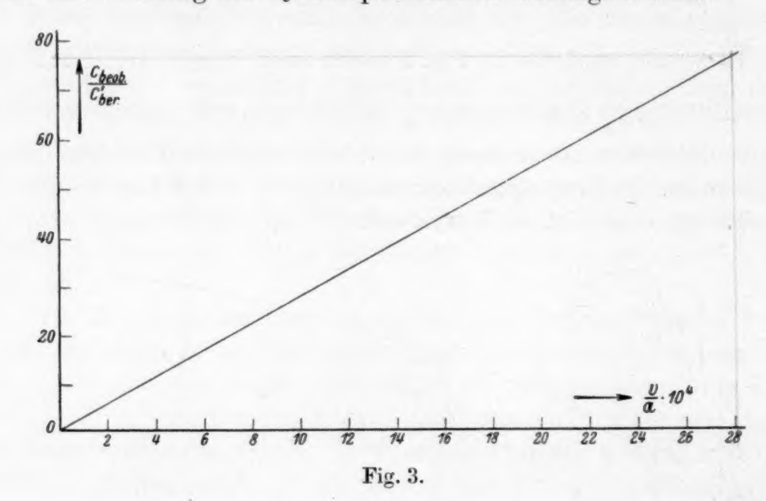


Fig. 3.

Tabelle 19.

Nr.[1]	Stoff	C'_{ber}	$a' \cdot 10^{24}$	a	$\frac{C_{beob}}{C'_{ber}}$	$\frac{v}{a}$
1	HJ	5·02	76·0	890	77	0·0271
2	PH_3	12·5	75·0	1980	24	0·0126
3	$CHCl_3$	9·2	180·0	5550	45	0·0103
4	Äther	9·6	208·0	8900	34·5	0·00745
5	J_2	23·0	168·5	8900	24·7	0·00605
6	HBr	26·0	57·5	3850	13·7	0·00475
7	H_2S	22·9	58·1	5320	15·2	0·00348
8	CH_2Cl_2	31·3	145·8	15800	13·7	0·00293
9	Methylacetat	52·3	103·8	17200	12·7	0·00195
10	Äthylacetat	53·4	139·5	18700	12·2	0·00238
11	HCl	44·0	47·7	6300	8·1	0·00238
12	SO_2	57·0	82·1	16000	7·4	0·00164
13	Alkohohl	85·7	88·0	17900	6·1	0·00157
14	CH_3Cl	97·0	88·0	24000	4·5	0·00116
15	Aceton	153·0	114·0	53900	4·4	0·000675
16	NH_3	252·0	26·0	12900	2·56	0·000641
17	H_2O	446·0	22·5	21600	2·16	0·000331
18	HCN	542·0	44·4	50600	1·7	0·000278

[1]) Die laufenden Nummern der Tabelle stimmen mit den Bezeichnungen der Punkte in Fig. 1 und 2 überein.

Da die SUTHERLANDsche Konstante ein Mass ist für die Arbeit, welche die anziehenden Kräfte zwischen zwei Molekülen leisten, wenn sie sich aus der Unendlichkeit bis zur Berührung nähern, so ergibt sich ein neuer Zusammenhang mit dem Problem der Zustandsgleichung. Auch die Untersuchung der Abweichung der Gase vom idealen Gasgesetz erlaubt Rückschlüsse auf die Natur des molekularen Feldes. In dieser Richtung bewegen sich Arbeiten von K. WOHL[1]) und eine in jüngster Zeit erschienene von A. EUCKEN und L. MEYER[2]). WOHL diskutiert die Gültigkeit des Theorems der übereinstimmenden Zustände an Hand der A. WOHLschen Zustandsgleichung für eine grössere Anzahl von Gasen. Er findet, dass Dipolgase, auch solche mit relativ hohem Dipolmoment, sich ebenso gut der reduzierten A. WOHLschen Zustandsgleichung fügen wie Quadrupolgase. Nur Stoffe, die grosse Werte von $\frac{a}{b}$ $\left(\text{oder } \frac{a}{v}\right)$ zeigen, fallen merkbar heraus. Von sämtlichen von K. WOHL untersuchten Stoffen gehören in diese letztere Klasse nur Methyl- und Äthylalkohol sowie NH_3 und H_2O mit $\frac{a}{b}$-Werten von 1700, 2500, 2700 und 8500, während z. B. CH_3Cl mit dem recht hohen Dipol $1{\cdot}97 \cdot 10^{-18}$ aber $\frac{a}{b} = 1300$ sich dem Theorem der übereinstimmenden Zustände noch glatt einfügt.

EUCKEN untersucht experimentell die zweiten Virialkoeffizienten einiger Quadrupol- und Dipolgase und diskutiert die Ergebnisse an Hand des CALLENDARschen Ansatzes

$$B = b - \frac{a}{T^x},$$

der aufgefasst werden kann als eine „Verschmierung" der Reihenentwicklung nach FALKENHAGEN [Gleichung (3)], B = zweiter Virialkoeffizient, b, a und x sind Konstanten. Er findet im allgemeinen ein Anwachsen von x mit dem Dipolmoment, wie es nach der FALKENHAGENschen Gleichung, die einen eventuellen Quadrupoleffekt ausser acht lässt, zu erwarten wäre. So gibt EUCKEN z. B. folgende Tabelle (siehe S. 214):

Doch zeigt z. B. Tetrachlorkohlenstoff, der kein Dipolmoment besitzt, den ebenfalls recht hohen Wert $x = 5$. Dies zeigt, dass der Quadrupoleffekt einen grössenordnungsmässig gleichen Einfluss an-

---

[1]) K. WOHL, Z. physikal. Ch. **133**, 305. 1928. [2]) A. EUCKEN und L. MEYER, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 452. 1929.

Tabelle 20.

Stoff	$\mu \cdot 10^{18}$	x
Äthyläther	1·2	3·6
Methylalkohol . .	1·7	6·0
Aceton	2·7	8·0
Nitromethan . . .	3·8	11·5

nehmen kann wie der Dipoleffekt. Die FALKENHAGENsche Gleichung ergibt für Äther ($\mu = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$) eine viel kleinere Molekularattraktion als der Wirklichkeit entspricht, offenbar weil der Dipoleffekt nur eine untergeordnete Rolle gegenüber dem Quadrupoleffekt spielt. Auch für HCl, HBr und HJ gilt dasselbe, so dass EUCKEN zu dem Schluss kommt, dass „in den weitaus meisten Fällen einer der beiden Effekte praktisch allein die Molekularattraktion auszumachen scheint". Die oben an den SUTHERLANDschen Konstanten durchgeführte Diskussion zeigt besonders deutlich, dass tatsächlich ein vollkommen kontinuierlicher Übergang von praktisch reiner Quadrupol- bis zur vorherrschenden Dipolwirkung besteht.

Bemerkenswert scheint übrigens noch zu sein, dass in der Grenze für grosse Werte von $\frac{a}{v}$ C_{beob} und C_{ber} wenigstens der Grössenordnung nach gleich sind. Daraus würde folgen, da in der Formel von FALKENHAGEN angenommen ist, dass die Temperatur so hoch ist, dass Orientierungseffekte keine Rolle mehr spielen, dass diese Voraussetzung bei den Bedingungen unserer Versuche erfüllt ist.

Zum Schluss seien für die gemessenen Stoffe die aus der SUTHERLANDschen Gleichung folgenden Durchmesser zusammengestellt.

Tabelle 21.

Stoff	$\sigma \cdot 10^8$ cm	Stoff	$\sigma \cdot 10^8$ cm
$HgCl_2$	3·870	J_2	4·481
$HgBr_2$	4·650	(CH_4 RANK.) .	3·064
HgJ_2	5·055	CH_3Cl	3·603
NH_3	2·396	CH_2Cl_2	4·260
H_2O	2·286	$CHCl_3$	4·574
HCN	2·870	CCl_4	4·951
Cl_2	3·719	$SnCl_4$	5·432
(Cl_2 RANK.) . .	3·723	$SnBr_4$	5·896
Br_2[1]	3·843		

[1]) Dieser Wert stammt aus Arbeit I.

Von einem Vergleich der räumlichen Ausdehnung der Moleküle chemisch ähnlicher Stoffe werden im allgemeinen wohl keine einfachen Resultate erwartet werden dürfen. Am ehesten dürften klare Beziehungen hervortreten bei solchen Fällen, wie bei der hier untersuchten Reihe der chlorsubstituierten Methane, bei denen es sich um homöopolare Bindung und Moleküle von annähernd kugelförmigem Habitus handelt. Und in der Tat ergeben die Kuben der Durchmesser des Methans und seiner Chlorsubstitutionsprodukte gegen den Chlorgehalt aufgetragen eine Gerade $[\sigma^3 = (27{\cdot}2 + 23{\cdot}6 \cdot x) \cdot 10^{-24}]$, d. h. das Volumen des Methans wird durch die Einführung von jedem *Cl*-Atom in das Methan um den gleichen Betrag vergrössert (Fig. 4).

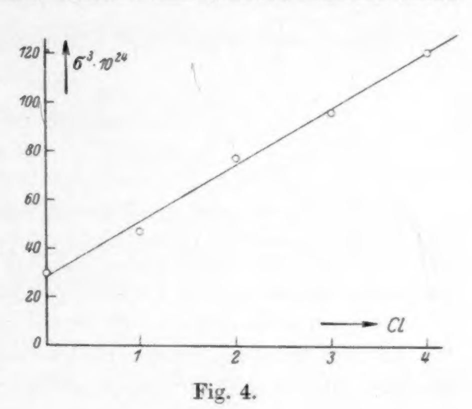


Fig. 4.

Tabelle 22.

Stoff	$\sigma^3_{beob} \cdot 10^{24}$ cm³	$\sigma^3_{ber} \cdot 10^{24}$ cm³
CH_4	28·76	27·2
CH_3Cl	46·45	50·8
CH_2Cl_2	77·30	74·4
$CHCl_3$	95·70	98·0
CCl_4	121·4	121·6

Zusammenfassung.

1. Die innere Reibung von NH_3, H_2O, HCN, Cl_2, J_2, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, $SnCl_4$, $SnBr_4$ wurden über ein Temperaturintervall von mehreren Hundert Grad gemessen.

2. Aus den Ergebnissen wurden die Sutherlandschen Konstanten und die Molekulardurchmesser berechnet.

3. An Hand der Beobachtungsergebnisse wurde die Falkenhagensche Formel für die Sutherlandsche Konstante von Dipolgasen diskutiert.

4. Die Kuben der Chlorsubstitutionsprodukte des Methans erwiesen sich als lineare Funktion des Chlorgehalts.

Hannover, Institut für physikalische Chemie.
März 1930.

Siedepunkt und chemische Konstitution. III.

Monopolare organische Verbindungen mit offenen Ketten.

Von

Boris Nekrassow.

(Eingegangen am 31. 3. 30.)

Es wird eine neue einfache Formel angegeben, die die Abhängigkeit der Siedetemperaturen organischer Verbindungen von ihrer Molekularstruktur auf objektivem Wege quantitativ zu charakterisieren erlaubt. Auf Grund dieser Formel wurde die Berechnung für monopolare Verbindungen mit offenen Ketten durchgeführt.

In den vorhergehenden Abhandlungen[1]) wurde die Möglichkeit bewiesen, den Einfluss von verschiedenen Elementen der Molekularstruktur auf die Siedetemperaturen entsprechender Verbindungen quantitativ zu charakterisieren.

Die früher angewandte Formel $T_s \frac{\sqrt{\Sigma}}{M - \Sigma} = K$ war ziemlich kompliziert und liess eine direkte Berechnung der Grundgrössen, des Äquivalents der charakteristischen polaren Gruppe σ und der Konstante der betreffenden Verbindungsklasse K, nicht durchführen. Diese beiden Grössen sowie auch die Zahlenäquivalente der aktiven Strukturelemente konnten nur durch Ausprobieren ermittelt werden, was einerseits die Berechnung äusserst erschwerte und andererseits die Objektivität der ganzen Methode bedeutend verminderte, wodurch die letztere etwas willkürlich wurde.

Bei weiterer Verfolgung des Problems ist es gelungen, eine einfachere Formel zu erhalten:

$$T_s = K \frac{M^{3/2}}{\Sigma}, \tag{1}$$

worin wie früher bedeutet:

T_s = die absolute Siedetemperatur,
M = das Molekulargewicht,
K = die Konstante, die für die betreffende Verbindungsklasse charakteristisch ist,

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **140**, 342. 1929. (A) **141**, 378. 1929. Im folgenden als I und II zitiert.

Σ = die algebraische Summe der Äquivalente der Atome, welche in dem Molekül und den aktiven Strukturelementen vorhanden sind.

Für normale gesättigte Kohlenwasserstoffe von C_4 bis C_{10} nimmt die Formel (1) folgende Gestalt an:

$$T_s = K \frac{\sqrt{M}}{R},$$

wo R die spezifische Refraktion bedeutet (vgl. I).

Die letzte Formel, welche alle Eigenschaften der früher angewandten besitzt (vgl. I und II) erlaubt gleichfalls alle Berechnungen auf völlig objektivem Wege durchzuführen[1]).

Für zwei Glieder irgendeiner homologen Reihe haben wir in der Tat

$$\frac{T_{s_1} \cdot \Sigma_1}{M_1^{3/2}} = K \quad \text{und} \quad \frac{T_{s_2} \cdot \Sigma_2}{M_2^{3/2}} = K \tag{2}$$

und, da die Grösse K für eine bestimmte Verbindungsklasse unverändert bleiben soll, so ergibt sich:

$$\frac{T_{s_1} \cdot \Sigma_1}{M_1^{3/2}} = \frac{T_{s_2} \cdot \Sigma_2}{M_2^{3/2}}. \tag{3}$$

Für die normalen Verbindungen werden Σ_1 und Σ_2 additiv aus den Atomrefraktionen von Kohlenstoff und Wasserstoff (2·4 bzw. 1·1) und aus dem Äquivalent σ der Polargruppe, welche der betreffenden Klasse entspricht, zusammengesetzt. Bezeichnet man die Summe der Atomrefraktionen der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffskelette zweier Glieder irgendeiner homologen Reihe durch A bzw. B, so bekommt man:

$$\Sigma_1 = A + \sigma \quad \text{und} \quad \Sigma_2 = B + \sigma. \tag{4}$$

Bei Einführung in (3) erhält man:

$$\frac{T_{s_1} \cdot A + T_{s_1} \cdot \sigma}{M_1^{3/2}} = \frac{T_{s_2} \cdot B + T_{s_2} \cdot \sigma}{M_2^{3/2}}. \tag{5}$$

Woraus folgt:

$$\sigma = \frac{M_1^{3/2} \cdot T_{s_2} \cdot B - M_2^{3/2} \cdot T_{s_1} \cdot A}{M_2^{3/2} \cdot T_{s_1} - M_1^{3/2} \cdot T_{s_2}}. \tag{6}$$

[1]) Alle Berechnungen nach Formel (1) werden mit Hilfe eines logarithmischen Rechenschiebers leicht und bequem durchgeführt, weil an demselben unmittelbar die Potenz $\frac{3}{2}$ für beliebige Zahlen abgelesen werden kann.

Dadurch wird das Äquivalent der für die betreffende Klasse charakteristischen Polargruppe bestimmt; aus den Formeln (2) wird dann der Wert der Konstante K gefunden.

Beispiel: Die Werte σ und K werden für primäre Alkohole berechnet. Man geht von zwei beliebigen Gliedern der homologen Reihe normaler Verbindungen (ausser ersten) aus, z. B.:

1. n-$C_3H_7.CH_2OH$. $M_1 = 74$; $M_1^{3/2} = 637$; $T_{s_1} = 391$. $A = 3 \cdot 2{\cdot}4 + 7.\ 1{\cdot}1 = 14{\cdot}9$.
2. n-$C_8H_{17}.CH_2OH$. $M_2 = 144$; $M_2^{3/2} = 1728$; $T_{s_2} = 487$. $B = 8 \cdot 2{\cdot}4 + 17.$ $1{\cdot}1 = 37{\cdot}9$.

$$\sigma_{CH_2OH} = \frac{637 \cdot 487 \cdot 37{\cdot}9 - 1728 \cdot 391 \cdot 14{\cdot}9}{1728 \cdot 391 - 637 \cdot 487} = 4{\cdot}6.$$

Nachdem wir σ_{CH_2OH} bestimmt haben, können wir zur Berechnung des Wertes der Konstanten K für primäre Alkohole übergehen.

Tabelle 1.

Alkohol	Siedetemperatur ° C (BEILSTEIN)	T_s	Σ	M	$M^{3/2}$	$K = \frac{T_s \cdot \Sigma}{M^{3/2}}$
n-$C_3H_7 . CH_2OH$	116·7; 117·95	391	19·5	74	637	11·97
n-$C_4H_9 . CH_2OH$	137; 137·9; 137·5	411	24·1	88	826	11·99
n-$C_5H_{11} . CH_2OH$	157·2; 156·8; 155·8 ± 0·2	429	28·7	102	1030	11·95
n-$C_6H_{13} . CH_2OH$	175·8; 175–176; 172·5—173·5; 174·0 ± 0·05	447	33·3	116	1249	11·92
n-$C_7H_{15} . CH_2OH$	195·5; 196—197; 194·5; 193; 191—192; 194·0 ± 0·15	467	37·9	130	1482	11·94
n-$C_8H_{17} . CH_2OH$	213·5; 215	487	42·5	144	1728	11·98
n-$C_9H_{19} . CH_2OH$	231	504	47·1	158	1986	11·95
					Im Mittel:	11·96

Die auf analogem Wege durchgeführte Berechnung ergab die in der Tabelle 2 zusammengefassten Werte der Polargruppen und Konstanten der wichtigsten Verbindungsklassen der Fettreihe. In der Tabelle 2 sind zum Vergleich die Werte der entsprechenden optischen Äquivalente (für die D-Linie des gelben Natriumlichts) der Polargruppen angeführt (vgl. I).

Tabelle 2.

Verbindungsklasse	K	Charakteristische Gruppe	Äquivalent	Optisches Äquivalent	Δ
Kohlenwasserstoffe . .	12·75				
Primäre Alkohole . .	11·95	$-CH_2OH$	4·6	7·2	− 2·6
Sekundäre „ . .	11·80	$> CHOH$	4·7	6·1	− 1·4

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Verbindungsklasse	K	Charakteristische Gruppe	Äquivalent	Optisches Äquivalent	Δ
Tertiäre Alkohole . .	11·60	$\geqq COH$	4·6	5·0	− 0·4
Chlorderivate	12·75	$-Cl$	12·9	6·0	+ 6·9
Bromderivate	13·60	$-Br$	39·1	8·9	+30·2
Jodderivate	15·05	$-J$	74·0	13·9	+60·1
Äther	12·60	$-O-$	6·0	1·6	+ 4·4
Salpetrigsaure Ester .	12·50	$-ONO$	18·0	7·4	+10·6
Mercaptane	12·70	$-SH$	9·7	8·9	+ 0·8
Thioäther	12·20	$-S-$	7·9	8·0	− 0·1
Primäre Amine	12·20	$-NH_2$	2·2	4·5	− 2·3
Sekundäre „	12·25	$>NH$	2·8	3·6	− 0·8
Tertiäre „	12·30	$>N-$	4·8	2·8	+ 2·0
Nitroverbindungen . .	12·20	$-NO_2$	10·5	7·6	+ 2·9
Nitrile	12·30	$-CN$	3·1	5·5	− 2·4
Säuren	12·25	$-COOH$	8·2	7·2	+ 1·0
Chloranhydride	12·40	$-COCl$	21·6	10·6	+11·0
Ester	12·00	$-COO-$	12·8	6·1	+ 6·7
Aldehyde	12·05	$-CHO$	6·0	5·7	+ 0·3
Ketone	12·20	$>CO$	5·8	4·6	+ 1·2
Senföle	12·50	$-NCS$	15·0		

Nach der oben erwähnten Ermittlung der Zahlenäquivalente der charakteristischen Polargruppen und der Konstanten von entsprechenden Verbindungsklassen, können wir unmittelbar zur zahlenmässigen Charakteristik des Einflusses, welchen die einzelnen Eigenschaften der Molekularstruktur auf die Siedetemperaturen ausüben, übergehen. Die betreffende Berechnung ist völlig objektiv und besteht in folgendem: Die Formel (1) bekommt folgende Gestalt:

$$\Sigma = \frac{K \cdot M^{3/2}}{T_s}.$$

Ferner berechnet man unter Benutzung der Werte K, M und T_s die Werte Σ für verschiedene, möglichst einfache Verbindungen, die in ihren Molekülen das zu untersuchende Strukturelement enthalten (die auf diese Weise berechneten Werte Σ bezeichnen wir als Σ_n). Durch die Summierung der Atomrefraktionen der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, des Äquivalents der Polargruppe und der Äquivalente von früher bestimmten aktiven Strukturelementen, die in denselben Molekülen vorhanden sind, wird für die letzten der Wert Σ' gefunden. Die Differenz $\Sigma_n - \Sigma' = \Delta_\Sigma$ oder die Hälfte derselben Grösse,

wenn das zu untersuchende Strukturelement in dem Molekül zweimal enthalten ist, ergibt uns offenbar das Zahlenäquivalent des betreffenden aktiven Strukturelements.

Die Zuverlässigkeit der erhaltenen Grösse hängt natürlich von der Zahl der untersuchten Verbindungen und von der Genauigkeit der Angaben für ihre Siedetemperaturen ab. Als Beispiel sind in der Tabelle 3 die Berechnungen der Äquivalente der doppelten Bindung, der Gruppe $=CH_2$ und der Gruppierungen C^3-NH_2 und C^4-NH_2[1]) angeführt.

Eine der in der Tabelle 3 angegebenen analoge Berechnung, welche auf verschiedene Verbindungsklassen angewendet wurde, führte uns

Tabelle 3.

Verbindung	M	T_s	Σ_n	Σ'	Δ_Σ	Zahl	Äquivalent
$K = 12{\cdot}75$.				Eingeführte Korrektionen: keine.			
Doppelte Bindung (F).							
$CH_3 . CH = CH . CH_3$	56	275	19·5	18·4	+ 1·1	1	+ 1·1
$C_2H_5 . CH = CH . CH_3$	70	309	24·2	23·0	+ 1·2	1	+ 1·2
$n\text{-}C_3H_7 . CH = CH . CH_3$	84	341	28·8	27·6	+ 1·2	1	+ 1·2
$n\text{-}C_3H_7 . CH = CH . C_2H_5$	98	371	33·3	32·2	+ 1·1	1	+ 1·1
$n\text{-}C_4H_9 . CH = CH . CH_3$	98	372	33·2	32·2	+ 1·0	1	+ 1·0
$n\text{-}C_5H_{11} . CH = CH . CH_3$	112	399	37·8	36·8	+ 1·0	1	+ 1·0
$n\text{-}C_6H_{13} . CH = CH . CH_3$	126	422	42·8	41·4	+ 1·4	1	+ 1·4
				Mittel:	+ 8·0	7	**+ 1·1**
$K = 12{\cdot}75$.		Gruppe $= CH_2$.			F = + 1·1.		
$CH_2 = CH_2$ . . .	28	170	11·1	10·3	+ 0·8	2	+ 0·4
$CH_3 . CH = CH_2$ . . .	42	226	15·4	14·9	+ 0·5	1	+ 0·5
$C_2H_5 . CH = CH_2$ . . .	56	268	20·0	19·5	+ 0·5	1	+ 0·5
$n\text{-}C_3H_7 . CH = CH_2$ . . .	70	306	24·5	24·1	+ 0·4	1	+ 0·4
$n\text{-}C_4H_9 . CH = CH_2$ . . .	84	338	29·0	28·7	+ 0·3	1	+ 0·3
$n\text{-}C_5H_{11} . CH = CH_2$ . . .	98	367	33·6	33·3	+ 0·3	1	+ 0·3
$n\text{-}C_6H_{13} . CH = CH_2$ . . .	112	395	38·2	37·9	+ 0·3	1	+ 0·3
$n\text{-}C_7H_{15} . CH = CH_2$ . . .	126	419	43·1	42·5	+ 0·6	1	+ 0·6
$n\text{-}C_8H_{17} . CH = CH_2$ . . .	140	445	47·5	47·1	+ 0·4	1	+ 0·4
				Mittel:	+ 4·1	10	**+ 0·4**

[1]) Unter tertiärem Kohlenstoffatom (C^3) versteht man ein unmittelbar mit einem Wasserstoffatom und mit beliebigen drei anderen Atomen verbundenes Kohlenstoffatom; unter quaternärem (C^4) ein unmittelbar mit keinem Wasserstoffatom, sondern mit beliebigen vier anderen Atomen verbundenes Kohlenstoffatom. Somit werden Kohlenstoffatome mit mehrfachen Bindungen nicht mitgerechnet.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Verbindung	M	T_s	Σ_n	Σ'	Δ_Σ	Zahl	Äquivalent
$K = 12{\cdot}20.$ $\sigma_{NH_2} = 2{\cdot}2.$ Gruppierung $C^3 - NH_2$.							
$(CH_3)_2CH.NH_2$	59	307	18·0	17·1	+ 0·9	1	+ 0·9
$C_2H_5(CH_3)CH.NH_2$	73	336	22·6	21·7	+ 0·9	1	+ 0·9
n-$C_3H_7(CH_3)CH.NH_2$	87	365	27·1	26·3	+ 0·8	1	+ 0·8
$(C_2H_5)_2CH.NH_2$	87	364	27·2	26·3	+ 0·9	1	+ 0·9
n-$C_4H_9(CH_3)CH.NH_2$	101	391	31·8	30·9	+ 0·9	1	+ 0·9
n-$C_5H_{11}(CH_3)CH.NH_2$	115	417	36·2	35·5	+ 0·7	1	+ 0·7
$(n$-$C_3H_7)_2CH.NH_2$	115	413	36·6	35·5	+ 1·1	1	+ 1·1
n-$C_6H_{13}(CH_3)CH.NH_2$	129	436	41·0	40·1	+ 0·9	1	+ 0·1
				Mittel:	+ 7·1	8	**+ 0·9**
$K = 12{\cdot}20.$ $\sigma_{NH_2} = 2{\cdot}2.$ Gruppierung $C^4 - NH_2$. $C^3 = + 0{\cdot}8.$							
$(CH_3)_3C.NH_2$	73	319	23·8	21·7	+ 2·1	1	+ 2·1
$C_2H_5C(CH_3)_2NH_2$	87	351	28·2	26·3	+ 1·9	1	+ 1·9
$(CH_3)_2CH.CH_2C(CH_3)_2NH_2$	115	395	38·2	36·3	+ 1·9	1	+ 1·9
$(CH_3)_2CH(CH_2)_2.C(CH_3)_2NH_2$	129	417	42·9	40·9	+ 2·0	1	+ 2·0
$(CH_3)_2CH(CH_2)_3C(CH_3)_2NH_2$	143	439	47·6	45·5	+ 2·1	1	+ 2·1
$(CH_3)_2CH(CH_2)_4C(CH_3)_2NH_2$	157	463	52·0	50·1	+ 1·9	1	+ 1·9
				Mittel:	+ 11·9	6	**+ 2·0**

zur Bestimmung einer Reihe von Elementen der Molekularstruktur, die ihren Einfluss auf die Siedetemperaturen ausüben. Die betreffenden Daten sind in den Tabellen 4a und 4b zusammengefasst. Die der Tabelle 4b beziehen sich auf den Fall der unmittelbaren Bindung zweier in der Tabelle angegebenen aktiven Gruppen α und β. Die Zahlen in eckigen Klammern ergeben die individuellen Korrektionen für Verbindungen, welche keine Analogie haben können, die Zahlen in runden Klammern ergeben die Korrektionen, welche aus Daten für eine einzelne Verbindung infolge des Mangels an Material berechnet sind. Die — zeigen, dass bei der Kombination der betreffenden Gruppen keine Korrektionen einzuführen sind; die leeren Felder geben das Fehlen des experimentellen Materials an, das Fragezeichen einen Widerspruch von Angaben, welcher keine bestimmte Berechnung erlaubt. Wie schon erwähnt, zeigt jede Strukturkorrektion mit dem Zeichen +, dass die Verbindungen des betreffenden Typus niedriger, und mit dem Zeichen − höher sieden, als die entsprechenden ohne Korrektionen berechenbaren Verbindungen.

Tabelle 4a.

Aktives Strukturelement	Äquivalent
a) Doppelbindung $> C = C <$	+ 1·1
b) Gruppe $= CH_2$ (bei Doppelbindung)	+ 0·4
c) Allenkohlenstoff $= C =$	− 0·8
d) Konjugation der Doppelbindungen $> C = \overset{\vert}{C} - \overset{\vert}{C} = C <$	− 0·8
e) Dreifache Bindung $- C \equiv C -$	+ 1·4
f) Jedes tertiäre Kohlenstoffatom (C^3) im Kohlenwasserstoffskelett[1].	+ 0·8
g) Jedes Atom des Kohlenstoffs über 10 in Kohlenwasserstoffen . . .	+ 0·3
„ „ „ „ „ 10 „ Äthern	+ 0·3
„ „ „ „ „ 11 „ Ketonen	+ 0·3
„ „ „ „ „ 13 „ in Estern	+ 0·6
„ „ „ „ „ 13 „ sekundären Aminen . . .	+ 0·6

Die Strukturkorrektionen der Spalten 1, 2 und 3 dieser Tabelle charakterisieren die Abweichungen der ersten Glieder von homologen Reihen, die manchmal ziemlich bedeutend sind. Die Spalten 4 und 6 zeigen den Einfluss der mit charakteristischen Gruppen unmittelbar verbundenen tertiären und quaternären Kohlenstoffatome. Die Spalten 8 bis 11 (auch 13 und 14) weisen darauf hin, dass die Zahl und Anordnung der Wasserstoffatome bei doppelter und tertiärer Bindung in vielen Fällen eine wichtige Rolle spielen. Die Spalten 5, 7, 12 und 15 geben gegenseitigen Einfluss zweier unmittelbar nicht verbundener aktiver Gruppen an. Es ist von grossem Interesse, dass dieser Einfluss sich nur in demjenigen Falle geltend macht, wenn nämlich diese Gruppen durch eine normale Kohlenwasserstoffkette getrennt sind, d. h. dass die Verbindung nach dem Typus $\alpha(CH_2)n\beta$ aufgebaut ist.

Als Beispiel wird unten die Berechnung für eine ziemlich komplizierte Verbindung aufgeführt:

$$CH_2 = CH \, . \, CH_2 \, . \, C(CH_3)OH \, . \, C_4H_9 \text{ norm.}$$

$$T_s = K\frac{M^{3/2}}{\Sigma}; \; K = 11{\cdot}60; \; M = 142; \; T_{s_{\text{ber}}} = 451^\circ; \; T_{s_{\text{gef}}} = 449 \text{ bis } 451^\circ.$$

[1]) D. h., wenn er unmittelbar mit der charakteristischen Gruppe (die die Klasse der betreffenden Verbindung bestimmt) nicht verbunden ist. Im anderen Falle wird anstatt der Korrektion f) eine andere aus Spalte 4 (Tabelle 4b) eingeführt.

Tabelle 4 b.

	β / α	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
		$-H$	$-CH_3$	$-C_2H_5$	C_3	$-(CH_2)_nC_3$	C_4	$-(CH_2)_nC_4$	$CH_2=CH-$	$-CH=CH-$	$CH_2=\dot{C}-$	$-\dot{C}=\dot{C}-$ andere Fälle	$-(CH_2)_n-F$	$CH\equiv C-$	$-C\equiv C-$	$-(CH_2)_n-F$
A	C^3		—	—	− 0·6	—	− 1·1	—	—	—	—	—	—	+ 0·2	+ 0·2	+ 0·3
B	C^4		+ 0·6¹)	—	− 1·1	—	− 1·6		—	—	—	—	—	(+ 1·4)		
C	$-C\equiv C-$	+ 0·3	− 0·4	—	+ 0·2	+ 0·3	(+ 1·4)		(—)	(+ 0·5)	+ 0·4	+ 0·4	(+ 0·2)		− 1·2	(+ 0·2)
D	CH_3-	[+ 0·6]	[—]	[+ 0·2]	—	—	+ 0·6¹)	—	—	—	—	—	—	[− 0·4]	− 0·4	—
E	$-CH_2OH$	[+ 0·7]	[+ 0·3]	[+ 0·1]	+ 0·5	− 0·5	+ 1·4		—	(+ 0·2)	—	—	—	[+ 0·7]		(+ 0·3)
F	$>CHOH$		− 0·4	− 0·1	+ 0·5	—	+ 1·3	(+ 1·1)	− 0·2	+ 0·2	− 0·2	+ 0·2	—	+ 0·4		
G	$>COH$		− 0·3	− 0·2	+ 0·1	− 0·2	+ 0·9	(− 0·4)	—	(+ 0·7)	+ 0·2	(+ 0·6)	− 0·2	+ 0·9	+ 0·9	
H	$Cl-$	[+ 0·8]	[− 0·2]	[—]	+ 0·9	—	+ 2·3	(—)	[+ 1·5]	+ 0·8	+ 1·6	+ 0·8	− 0·2			(− 0·9)
I	$Br-$	[+ 8·2]	[+ 0·5]	[+ 0·5]	+ 1·8	+ 0·3	+ 4·0		[+ 3·4]	+ 1·5	+ 3·0	+ 1·3	− 0·4	[+ 7·4]		(− 2·7)
J	$J-$	[+ 17·0]	[+ 1·3]	[+ 0·9]	+ 3·0	+ 1·1	+ 7·5		[+ 3·9]		(+ 4·2)		− 1·5		(− 1·5)	(− 3·2)
K	$-O-$		− 0·9	− 0·3	+ 1·0	+ 0·3	+ 2·0		− 0·8	(− 0·4)	?	− 0·3	− 0·6²)			− 0·9
L	$-ONO$		[− 0·9]	[− 0·3]	+ 0·8	(—)	+ 1·3						(− 0·2)			
M	$-SH$	[+ 1·1]	[− 0·3]	[—]	+ 0·8	(—)	(+ 2·7)						(—)			
N	$-S-$		− 0·1	—	+ 1·0	—			− 0·3		(+ 0·5)		—			
O	$-NH_2$	[+ 0·3]	[—]	[+ 0·1]	+ 0·9	− 0·3	+ 2·0	(− 0·3)		(− 0·6)			− 0·6			
P	$>NH$		− 0·5	− 0·1	+ 1·2	—	(+ 2·7)						− 0·4			(—)
Q	$>N-$		− 0·6	− 0·4	(—)	+ 0·5	—	(+ 0·6)					− 0·5			
R	$-NO_2$		[− 0·7]	[− 0·2]	+ 0·9	—	+ 1·9		[+ 0·3]				(—)			
S	$-CN$	[+ 1·6]	[+ 0·3]	[+ 0·2]	+ 0·9	− 0·5	+ 2·0		[+ 0·8]	+ 0·2	(+ 1·2)	+ 0·5	—		+ 1·6	
T	$-COOH$	[+ 0·9]	[+ 0·7]	[+ 0·4]	+ 0·6	− 0·5	+ 1·1	− 0·7	[+ 0·3]	− 0·9	—	− 0·4	− 0·2		(—)	(− 0·2)
U	$-COCl$		[− 0·6]	[− 0·7]	+ 1·4	—	+ 2·4		[− 1·9]	(− 0·6)			(− 0·4)			
V	$-COO-$	− 0·8	− 0·4	− 0·1	+ 1·2	—	+ 2·5	+ 0·4	− 0·4	− 1·3	+ 0·3	− 0·8	− 0·2	(− 0·9)	(− 1·9)	− 0·9
W	$-CHO$	[− 0·6]	[+ 0·2]	[+ 0·3]	+ 0·9	—	+ 2·0		[—]	(− 0·9)	+ 0·4	− 0·5		[+ 1·7]	+ 0·3	
X	$-CO-$		− 0·4	− 0·2	+ 0·7	?	+ 1·8	(—)	(− 0·4)	− 1·1	+ 0·3	—	− 0·5			(− 0·7)
Y	$-NCS$		[− 0·8]	[− 0·3]	+ 1·2	—	+ 2·7						(—)			

¹) Die Korrektion wird nur dann eingeführt, wenn sich C_4 im Kohlenwasserstoffskelett des Moleküls befindet, d. h. wenn es nicht unmittelbar mit einer der unten stehenden Gruppen verbunden ist. Im letzten Falle wird die Korrektion für C_4 in der Spalte 6 angegeben. ²) Nur für die Gruppierung $-O-CH_2-CH=CH$. — In allen anderen Fällen ist keine Korrektion nötig.

Aktives Strukturelement	Äquivalent	Zahl	Summe
Atome C } im Kohlenwasser-	2·4	8	19·2
Atome H } stoffskelett	1·1	17	18·7
Gruppe $\gt COH$	4·6	1	4·6
Doppelbindung	1·1	1	1·1
Gruppe $= CH_2$	$+0·4$	1	$+0·4$
CH_3 bei $\gt . COH$	$-0·3$	1	$-0·3$
Gruppierung			
$F-(CH_2)_n-COH$	$-0·2$	1	$-0·2$
			$\Sigma = 43·5$

Da die angewandte Methode der Berechnung der Zahlenwerte der Strukturkorrektionen aus Betrachtung von einfachen Verbindungen und darauffolgende Anwendung der berechneten Zahlen auf kompliziertere Verbindungen dem Wesen nach eine statistische Methode ist, so kann deren Prüfung nur auf statistischem Wege stattfinden[1]). Um die Willkür bei Auswahl von berechneten Verbindungen zu beseitigen, sind die Berechnungen für sämtliche Verbindungsklassen durchgeführt worden, für welche in der letzten Auflage von BEILSTEIN (einschliesslich Ergänzungswerk) die Siedetemperaturen unter normalem (oder demselben naheliegendem) Druck angegeben sind[2]). Die Resultate der Berechnung, nämlich die Abweichungen der (auf Grund der Tabelle 4a und 4b) berechneten Siedetemperaturen von der in der Literatur angegebenen, sind (in Grad) in Tabelle 5 zusammengefasst.

Die Mehrzahl der wesentlichen Abweichungen fällt auf hochmolekulare Substanzen mit komplizierter Molekularstruktur (hauptsächlich ungesättigte Verbindungen), worin vermutlich noch nicht aufgeklärte Strukturelemente stecken. Ein gewisser Prozentsatz der wesentlichen Abweichungen fällt dagegen auf die einfachsten Stoffe (z. B. Allen $-7°$, Methylallen $-11°$), die ersten Glieder der entsprechenden homologen Reihen. Im grossen und ganzen, besonders wenn man die ungenügende Genauigkeit der Literaturangaben in Betracht zieht, ergibt die Prüfung der von uns angewandten Methode allerdings in erster Annäherung befriedigende Resultate.

[1]) Von grosser Wichtigkeit ist natürlich die Genauigkeit der Literaturangaben für die Siedetemperaturen. Wie schon erwähnt, ist es in dieser Hinsicht ziemlich schlecht bestellt. [2]) Ich halte es für eine angenehme Pflicht, Herrn J. W. WINOGRADOW für seine Hilfe bei der Auslese von Angaben aus BEILSTEINS Handbuch meinen Dank auszusprechen.

Tabelle 5.

Verbindungsklasse	Gesamt	Abweichungen			Prozent 0 bis 5°
		0 bis 5°	6 bis 10°	> 10°	
Kohlenwasserstoffe	229	174	31	24	76·0
Primäre Alkohole	52	45	2	5	86·5
Sekundäre „	94	80	13	1	85.1
Tertiäre „	83	74	5	4	89·2
Chlorderivate	57	44	9	4	77·2
Bromderivate	43	40	1	2	93·0
Jodderivate	31	27	1	3	87·0
Äther	88	75	10	3	85·2
Salpetrigsaure Ester	14	13	1	0	92·9
Mercaptane	16	12	0	4	75·0
Thioäther	21	19	1	1	90·5
Primäre Amine	57	52	4	1	91·3
Sekundäre „	37	34	3	0	92·0
Tertiäre „	31	25	3	3	80·6
Nitroverbindungen	23	19	3	1	82·6
Nitrile	41	37	3	1	90·2
Säuren	103	81	11	11	78·6
Chloranhydride	22	20	2	0	90·9
Ester	282	191	48	43	67·7
Aldehyde	42	36	3	3	85·7
Ketone	127	96	19	12	75·5
Senföle	15	13	2	0	86·6
Gesamt:	1508	1207	176	125	
	100%	80·0%	11·7%	8·3%	

Zusammenfassung.

Die in der vorliegenden Abhandlung angegebene einfache Formel erlaubt, den Einfluss der verschiedenen Eigentümlichkeiten der Molekularstruktur auf die Siedetemperaturen einer organischen Verbindung auf objektivem Wege systematisch zu untersuchen und quantitativ zu charakterisieren. Die durchgeführten Berechnungen für monopolare organische Verbindungen (die zu irgendeiner bestimmten Klasse gehören) mit offener Kette zeigen eine weitgehende Additivität des Einflusses der einzelnen aktiven Strukturelemente der Moleküle. Dieses letzte Ergebnis, und zwar unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von T_s von intramolekularen Kohäsionskräften, erlaubt uns, das gesamte Molekularkraftfeld in einzelne Bereiche zu trennen und jeden einzelnen individuell und zahlenmässig zu charakterisieren, eine Möglichkeit, die ihrerseits eine notwendige Voraussetzung für

quantitative Behandlung der Frage über innere Deformationen der Moleküle bildet. Bei weiterer Auswertung und Verfeinerung der Methode ist ihre Anwendung zur Erforschung der Struktur organischer Verbindungen möglich.

Vorliegende Arbeit wurde in der Physikalisch-Chemischen Abteilung des Wissenschaftlich-Chemischen Forschungsinstituts zu Moskau ausgeführt und wird fortgesetzt.

Zum Schluss halte ich es für eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. N. Schilow für sein Interesse an meiner Arbeit zu danken.

Moskau, Technische Hochschule.
März 1930.

Neue (Mikro-)Methode zur Messung der Randwinkel.

Von

D. Talmud und N. M. Lubman.

(Eingegangen am 31. 3. 30.)

Es wird eine neue (Mikro-)Methode zur Messung der Randwinkel beschrieben und zahlreiche Messungen mitgeteilt.

Obwohl der Messung der Randwinkel — der wichtigsten quantitativen Charakteristik der Benetzung — im Falle reiner Flüssigkeiten und insbesondere an der Grenze Luft/Flüssigkeit, zahlreiche Arbeiten gewidmet sind[1]), zeichneten sich die gebräuchlichen Messmethoden weder durch ihre Mannigfaltigkeit, noch durch ihre Genauigkeit aus.

Die Ungenauigkeit der Messung der Randwinkel hat jedoch verschiedene Gründe. Die Hysterese des Randwinkels erschwert oft die Wiederholung eindeutiger Messungen. Verunreinigungen verändern gewöhnlich sehr stark die Grösse des Randwinkels. REHBINDER weist auf die Notwendigkeit der Messung der Randwinkel zur Charakterisierung der Benetzung an der Grenze zweier flüssiger Phasen und der festen Wand hin und lenkt die Aufmerksamkeit auf den starken Einfluss geringster Beimengungen oberflächenaktiver Substanzen, welche Flotation hervorrufen, oder dieselbe vergiften, auf die Grösse der Randwinkel[2]).

Oft verhindert aber die Ungenauigkeit der Methode selbst das Erhalten gut reproduzierbarer Resultate. Eine solche ist z. B. die recht gebräuchliche Methode der Messung des Randwinkels, welche darin besteht, dass eine in die Flüssigkeit getauchte Platte, welche

---

[1]) Siehe z. B. QUINCKE, Wied. Ann. **2**, 145. 1877. VOLKMANN, Wied. Ann. **53**, 662. 1894. H. G. MÖLLER, Ann. Physik (4) **25**, 725. 1908. A. POCKELS, Physikal. Z. **15**, 39. 1914. BOSANQUET und H. HARTLEY, Phil. Mag. (6) **42**, 456. 1921. SULMAN, Bl. Min. Eng. **1919**, Nr. 182. TH. W. W. RICHARDS und CARVER, J. Am. chem. Soc. **43**, 827. 1921. NIETZ, J. physical Chem. **32**, 253. 1928. KASTERIN, J. Russ. Ges. [phys.] **25**, 203. 1893. [2]) So wurde im Laboratorium von REHBINDER bei der Bestimmung der „Benetzungscharakteristik“, d. h. der Kurven $\cos \Theta = f(c)$, gezeigt, dass eine Inversion der Benetzung (Umkehrung des Meniscus) durch gewisse oberflächenaktive Substanzen schon bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-10}$ hervorgerufen werden kann.

an dem einen Ende befestigt ist, solange gedreht wird, bis der Meniscus am Rande mit der Platte nicht eben wird.

Der Fehler der Messung erreicht hierbei 10% und mehr. Die genauesten Ergebnisse wurden bislang graphisch durch vergrösserte Abbildung des Tropfenprofils erhalten[1]). Es muss erwähnt werden, dass ein und dieselben Randwinkel, mit verschiedenen Methoden gemessen, oft Abweichungen von mehreren 10%% zeigen.

Die von uns ausgearbeitete Methode zur Messung der Randwinkel gründet sich darauf, dass die Form eines Tropfens irgendeiner Flüssigkeit, auf welche die Schwerkraft praktisch keinen Einfluss ausübt, ausschliesslich durch die Oberflächenspannung bestimmt wird. Diese Form wird demnach der Kugelform äusserst nahe stehen. Um die den Tropfen abflachende Wirkung der Schwerkraft womöglich zu vermindern, muss ein möglichst kleiner Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit genommen werden, welcher sich in einer anderen Flüssigkeit befindet, wobei die Dichte der beiden Flüssigkeiten möglichst wenig voneinander abweichen soll. Beide Flüssigkeiten sollen gegenseitig möglichst wenig löslich sein und werden vorher bis zur vollkommenen gegenseitigen Sättigung zusammengebracht. (Im Falle sehr hoher Oberflächenspannung der Flüssigkeit, z. B. des Quecksilbers, sind kleine Tropfen auch an der Grenze mit Luft praktisch kugelförmig.) Wenn wir nun einen kleinen Tropfen der ersten Flüssigkeit (I) auf die glatte Fläche einer festen Platte bringen, welche in ein Gefäss mit der zweiten Flüssigkeit, deren Dichte wenig von derjenigen des Tropfens abweicht, eingetaucht ist, so wird der kugelförmige Tropfen, nachdem er an der Platte mehr oder weniger — je nach dem Grade der Benetzung — „zerfliesst", immer ein Kugelsegment darstellen. Das Profil des Tropfens wird ein Kreissegment sein. Den Durchmesser und die Höhe des Kreissegments bestimmend, ist es leicht die Grösse des Randwinkels Θ zu bestimmen. Für Winkel $\leq 90°$ haben wir:

$$\operatorname{tg}\Theta = \frac{2lh}{l^2 - h^2},$$

[1]) Solche Messungen wurden, insbesondere an der Grenze zweier Flüssigkeiten und der festen Wand, von P. Rehbinder und A. Taubmann im Institut für Physik und Biophysik ausgeführt (siehe P. Rehbinder und A. Taubmann, Messung der selektiven Benetzung in der Physik der Kolloide, J. physikal. Ch. [russ.] im Druck), und werden gegenwärtig von Taubmann im Kolloid-physikalischen Laboratorium des Instituts für Nichteisen-Metalle fortgeführt.

wo $l = \frac{1}{2}$ Durchmesser der Basis und h = Höhe des Segments ist. Für Winkel $\geqq 90°$

$$\operatorname{tg}\Theta = \sqrt{\frac{2lh - h^2}{l - h}}.$$

Die weiter unten beschriebenen Messungen der Randwinkel geschahen in folgender Weise. Auf den Boden einer Glasküvette mit planparallelen Wänden wurde eine Platte aus derjenigen Substanz gelegt, an deren Grenze der durch die Grenzfläche zweier Flüssigkeiten und der festen Wand gebildete Randwinkel gemessen wurde. Über die Platte in der Küvette wurde eine der Flüssigkeiten (II) gegossen, welche vorher durch gegenseitiges Stehenlassen übereinander mit der ersten Flüssigkeit (I) gesättigt wurde. Dann wurde mit Hilfe einer Kapillarpipette, welche in die Küvette getaucht wurde, auf die Platte ein kleiner Tropfen[1]) der ersten Flüssigkeit (I) aufgetragen.

Die an einer streng horizontalen Unterlage befestigte Küvette wurde von hinten mit einer Lampe beleuchtet. Mit Hilfe eines horizontal gestellten Mikroskops, in dessen Okular sich ein Okularmikrometer befand, wurde die vergrösserte Abbildung des Tropfens von vorn beobachtet. Im Falle geringer Randwinkel (folglich starken Zerfliessens des Tropfens) kann die unbedeutende Höhe des Segments mit Hilfe eines stärkeren Objektivs genauer gemessen werden (hierbei ist der Durchmesser der Basis nicht mehr ganz im Gesichtsfeld des Mikroskops enthalten). Der Durchmesser des Tropfens ist bequem mit Hilfe eines vertikal gestellten Mikroskops zu messen, hierbei erweist sich der Umriss des Tropfens von oben „in der Ebene", bei beliebigem „Zerfliessen" immer als kreisförmig; eine Verzerrung dieser Form spricht entweder für eine Verunreinigung oder für kleine Spalten in der Platte.

In den folgenden Tabellen ist die tropfenbildende Flüssigkeit mit (I), die Flüssigkeit, welche das umgebende Medium bildete, mit (II) bezeichnet. In den ersten zwei Säulen sind Höhe und Durchmesser des Tropfens in willkürlichen Einheiten (in Teilungen des Okularmikrometers) angegeben. In der dritten Säule ist der Durchmesser des Tropfens in Millimeter und in der vierten Säule die Grösse des Randwinkels Θ in Graden und $B = \cos\Theta$ [geeignetes Mass für die

[1]) Im Falle, wo die tropfenbildende Flüssigkeit leichter ist, als die umgebende Flüssigkeit, wird die Platte in horizontaler Lage in einer gewissen Höhe der mit der schwereren Flüssigkeit gefüllten Küvette befestigt und der leichtere Tropfen mit der Pipette unter die Platte gebracht.

Grösse der selektiven Benetzung, vorgeschlagen von P. Rehbinder[1])] angegeben.

1. Glas—Oleinsäure—Wasser.

Höhe	Durchmesser	Durchmesser in Millimeter	Θ°
3·5	4·6	0·74	180 — 123 = 57
5·75	7·35	1·17	125
6·3	8·0	1·28	126
6·6	8·3	1·32	127
6·4	8·4	1·34	122
6·8	8·6	1·37	126
7·6	8·9	1·42	126
7·1	9·2	1·47	123
		Im Mittel:	180 — 125 = 55

$B = \cos\Theta = +0.559$[2]).

2. Glas—Wasser—Oleinsäure.

Höhe	Durchmesser	Durchmesser in Millimeter	Θ°
3·4	8·3	1·32	79
3·7	8·7	1·39	80
3·95	9·3	1·48	81
		Im Mittel:	80

$B = \cos\Theta = +0.173.$

3. Glimmer—Isoamylalkohol—Wasser (gesättigte Alkohollösung in Wasser und gesättigte Wasserlösung in Alkohol).

Höhe	Durchmesser	Durchmesser in Millimeter	Θ°
4·9	6·3	1·00	180 — 128 = 52
3·5	4·5	0·72	124
5·2	6·9	1·10	121
5·7	7·4	1·18	123
6·05	7·6	1·21	127
6·0	7·8	1·24	123
6·0	8·2	1·31	118
6·4	8·3	1·32	123
		Im Mittel:	180 — 124 = 56

$B = \cos\Theta = +0.544.$

[1]) P. Rehbinder, Wissenschaftliche Grundlagen des Flotationsprozesses (J. physikal. Ch. [russ.] im Druck). P. Rehbinder, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 253. 1929. (A) **146**, 63. 1930. [2]) Die (manchmal sehr ausgesprochene) Änderung von Θ und B bei Umkehr der Benetzungsreihenfolge, die von Rehbinder beobachtet wurde, wird durch Hysterese der Benetzung bedingt (siehe Rehbinder und Taubmann) und kann sozusagen als Mass dieser Hysterese dienen.

4. Glimmer—Wasser—Isoamylalkohol.

Höhe	Durchmesser	$\Theta°$
0·0	~	0

$B = \cos \Theta = +1.$

5. Glimmer—Benzol—Wasser.

Höhe	Durchmesser	$\Theta°$
5·3	5·3	180 — 180 = 0
6·1	6·1	180
6·8	6·8	180

$B = \cos \Theta = -1.$

6. Glas—Nitrobenzol—Wasser.

Höhe	Durchmesser	Durchmesser in Millimeter	$\Theta°$
4·5	5·8	0·93	180 — 124 = 56
4·8	6·3	1·00	122
4·8	6·4	1·02	121
5·9	7·5	1·20	125
5·82	7·5	1·20	125
6·3	8·1	1·29	123
		Im Mittel:	180 — 123 = 57

$B = \cos \Theta = +0{\cdot}529.$

7. Glas—Quecksilber—Wasser.

Höhe	Durchmesser	Durchmesser in Millimeter	$\Theta°$
6·4	7·6	1·21	180 — 134 = 46
6·9	7·8	1·24	141
7·05	7·9	1·26	143
7·7	8·55	1·36	144
8·3	9·5	1·52	139
		Im Mittel:	180 — 139 = 41

$B = \cos \Theta = +0{\cdot}754.$

8. Glas—Quecksilber—Luft.

Höhe	Durchmesser	Durchmesser in Millimeter	$\Theta°$
4·3	4·8	0·77	143
4·9	5·35	0·86	143
6·65	7·6	0·21	139
6·8	7·9	0·26	137
7·38	8·7	1·39	135
		Im Mittel:	139[1]

$B = \cos \Theta = -0{\cdot}754.$

[1]) Nach den Angaben von KASTERIN 136°, DESAIGNE 138°, GAY-LUSSAC 134°, QUINCKE 129°. TAUBMANN erhielt für die Grenze Glas—Quecksilber—Luft 122°.

9. Glimmer—Quecksilber—Luft.

Höhe	Durchmesser	Durchmesser in Millimeter	Θ°
6·6	8·4	1·34	125
7·0	8·6	1·37	129
7·0	8·7	1·39	127
7·05	8·9	1·42	126
7·2	9·1	1·45	126
		Im Mittel:	126

$B = \cos\Theta = -0{\cdot}573.$

10. Paraffin—Wasser—Luft.

Höhe	Durchmesser	Durchmesser in Millimeter	Θ°
4·0	6·4	1·02	105
4·1	6·4	1·02	103
4·0	6·5	1·04	104
4·3	6·7	1·07	107
4·3	6·8	1·10	106
5·5	8·4	1·34	106
5·25	8·7	1·39	102
		Im Mittel:	105[1])

$B = \cos\Theta = -0{\cdot}249.$

In Anbetracht dessen, dass die Anwendung starker Vergrösserungen unbequem ist, da das Gesichtsfeld den Tropfen nicht umfasst, kann eine bedeutende Steigerung der Genauigkeit erreicht werden, durch Projektion der vergrösserten Abbildungen der kleinen Tropfen auf eine Fläche, wobei man aber den Winkel nicht graphisch bestimmt, sondern durch Messung von l und h. Bei einer Grösse des Tropfendurchmessers von ungefähr 1 mm und Vergrösserung desselben an der Projektionsfläche bis zu 7 cm wurden (nach Messungen von E. L. Krasnaja) folgende Ergebnisse erhalten, welche sehr gut mit den Grössen des Randwinkels übereinstimmten, welche graphisch durch einfaches Aufzeichnen des Tropfenumrisses erhalten wurden.

11. Glas—Anilin—Luft.

	Θ nach der Formel	graphisch
	23° 30′	24° 16′
	23° 10′	22° 38′
	22° 40′	22° 35′
	24° 45′	24° 10′
Im Mittel:	23° 31′	23° 25′

[1]) Nach Angaben von Taubmann erhält man für diese Grenzen 103°.

Moskau, Institut für Nichteisen-Metalle. Kolloid-physikalisches Laboratorium der Aufbereitungsabteilung.

Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XIX.

Ergänzende Versuche über „gasfreie" Kohle als Adsorbent.

Von

Nikolai Schilow und Konstantin Tschmutow.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 29. 4. 30.)

Es wurde die Adsorption von Salzsäure an „gasfreier" Kohle bestätigt und eine eigentümliche Kurve dabei beobachtet, welche in zwei scharf abgegrenzten Stufen verläuft und die Bildung eines Oberflächenoxyds an Kohle vermuten lässt.

In unserer früheren Mitteilung[1]) wurden die Versuche über die Adsorption an gasfreier Kohle beschrieben, d. h. an solcher, welche im Hochvakuum erhitzt wurde. Wir haben dabei eine bedeutende Adsorption von Salzsäure beobachtet und eben dieses Ergebnis als prinzipiell für unsere Betrachtungen wichtig sollte von uns sorgfältig kontrolliert werden[2]). Bei dieser Gelegenheit haben wir einige Beobachtungen gemacht, welche an und für sich ein Interesse verdienen.

Wir haben für unsere Versuche den früher von uns konstruierten Apparat benutzt[3]). Die gasfreie Lösung von Salzsäure wurde ebenfalls wie früher bereitet, mit dem Unterschiede, dass die sorgfältig ausgekochte Salzsäurelösung unter völligem Luftabschluss direkt ohne intermediäre Benutzung von Glaskügelchen in eine Serie von Versuchsampullen gegossen und darin verteilt wurde[4]).

Wir haben zuerst die Erhitzungstemperatur der Kohle im Vakuum bis 1000° statt 850° erhöht, das entsprechende Resultat des Adsorptionsversuchs blieb dabei unverändert. Es werden nämlich 8·5% Salzsäure von dieser Kohle adsorbiert, während für die bei 850° aktivierte Kohle die Adsorption gleich 8·1% gefunden wurde.

Es wurde ferner eine Serie von Versuchen ausgeführt, indem die Adsorption von Salzsäure bei konstanter Konzentration derselben und sonst bei konstanten Bedingungen, jedoch bei veränderlichem Sauerstoffdruck, untersucht wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind höchst auffallend.

---

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **143**, 41. 1929. [2]) Bekanntlich haben Burstein und Frumkin nach ihren Versuchen ausdrücklich betont, dass an gasfreier Kohle überhaupt keine Adsorption von Salzsäure stattfindet (Z. physikal. Ch. (A) **141**, 158, 219. 1929). [3]) Loc. cit., Fig. 1. [4]) Vgl. loc. cit., Fig. 2.

Vom Hochvakuum bis zum Sauerstoffdruck von etwa 2 mm bleibt nämlich die Adsorption von Salzsäure praktisch konstant, steigt dann sehr stark und plötzlich auf ungefähr das Vierfache und ändert sich weiter bis zum Druck von 1 Atm. praktisch nicht. Die entsprechende Kurve verläuft daher in zwei scharf abgegrenzten Stufen. Man muss beachten, dass die Versuche mit Kohle und Sauerstoff überhaupt grosse Schwierigkeiten bieten wegen des starken Einflusses von kleinen Versuchsabweichungen auf die heterogenen Oxydationsvorgänge. Die Zahlen sind jedoch reproduzierbar genug, um ein deutliches Bild der Erscheinung erhalten zu lassen. Allerdings, wenn man über die Eigenschaften der Kohle als Adsorbens sprechen will, so muss man auch mit reiner Kohle arbeiten ohne ihre Oberfläche mit einer Schicht von fremdem Stoff zu beladen.

Die Zahlenergebnisse unserer Versuche sind in der Tabelle angegeben und in der Figur graphisch dargestellt.

Nr.	Sauerstoffdruck in mm	Adsorption von etwa 0·3 norm. Salzsäure in Prozenten
1	760	37
2	270	37
3	100	35
4	50	27
5	40	20
6	2	10
7	10^{-2}	8·5
8	10^{-3}	7·5
9	10^{-5}	8·5
10	10^{-6}	8·1

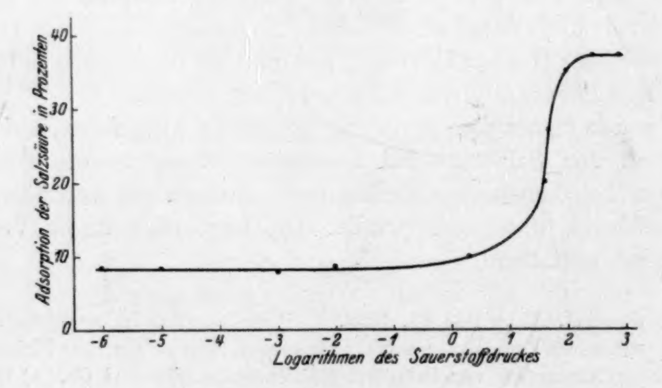


Fig. 1.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Nach den zahlreichen Untersuchungen ist es kaum zu bezweifeln, dass die Isotherme der Sauerstoffadsorption an Kohle bis zum Hochvakuum stetig verläuft, ebenso wie die Isotherme der Salzsäureadsorption an der nicht evakuierten Kohle. Der eigentümliche Verlauf unserer Kurve bezieht sich daher auf die gleichzeitige Adsorption der Salzsäure und des Sauerstoffs bei niederen Drucken. Zur Deutung dieser Kurve kommen folgende Möglichkeiten in Betracht. Zuerst muss beachtet werden, dass sogar im Hochvakuum (10^{-6} cm) jedes Kubikzentimeter des Raums mehrere Millionen von Gasmolekeln (etwa $4 \cdot 10^{10}$) enthält, so dass der Begriff der „gasfreien" Kohle nur einen relativen Sinn besitzt. Der Nullpunkt der Isotherme für die Sauerstoffadsorption an Kohle liegt zweifellos bei den Drucken, welche durch Evakuieren überhaupt nicht zu erreichen sind. Das Erhitzen der Kohle bis 1000°, wie unsere Versuche es zeigen, ändert das Resultat nicht wesentlich. Man soll annehmen, dass schon bei sehr kleinen Drucken von Sauerstoff ein Oberflächenoxyd an der Kohle entsteht, welches keinen merklichen Gasdruck besitzt und sich weder durch Evakuieren noch beim Erhitzen entfernen lässt. Der Sauerstoffdruck des Hochvakuums genügt daher, um dieses Oxyd sich völlig bilden zu lassen. Die Natur und die Menge des gebildeten Oxyds sind von der gesamten Sauerstoffadsorption und vom Sauerstoffdruck im Bereich von 10^{-6} bis 2 mm unabhängig. Und während die Sauerstoffadsorption selbst in diesem Bereich stetig und normal verläuft, ergibt die sekundäre Adsorption von Salzsäure bei diesen Bedingungen einen konstanten Wert. Für die Adsorption der Salzsäure ist daher *nicht die gesamte adsorbierte Menge des Sauerstoffs, sondern nur das aktive Oberflächenoxyd* massgebend, weil offenbar nur durch das letztere die Oberflächenladung bedingt wird. *Die Gasadsorption an und für sich scheint keine wesentliche Rolle für die sekundäre Adsorption eines Elektrolyten zu spielen.*

Wenn der Sauerstoffdruck bis etwa 2 mm steigt, beginnt das zweite Stadium der Oxydation der Kohle, indem ein neues aktives Oxyd an ihrer Oberfläche entsteht, welches eine stärkere Adsorption der Salzsäure hervorruft und folglich einer grösseren Oberflächenladung entspricht. Wir vermuten, dass diese zweite Stufe mit der Bildung von festhaftendem Bicarbonation verknüpft ist, wie es aus unseren früheren Versuchen hervorgeht. Die Versuche, welche wir

mit Kohlensäure statt Sauerstoff bereits angestellt haben, sollen die Frage über den Anteil der Kohlensäure an der von uns beobachteten Erscheinung entscheiden. Wir möchten die Resultate dieser Versuche abwarten, bevor wir in eine ausführliche Besprechung der Tatsachen eingehen.

Unsere vorläufige Annahme stimmt durchaus zu unseren früheren Versuchen über die Adsorption an der „gasfreien" Kohle, für welche wir zwei Stadien bereits vermutet haben. Die Bildung eines Oberflächenoxyds an der adsorbierenden Kohle wird auch von NARAY SZABO[1]) und von mehreren anderen Autoren angenommen und findet experimentelle Bestätigungen[2]). Es sei noch erwähnt, dass unsere Kurve eine auffallende Ähnlichkeit mit der Adsorptionsisotherme von Wasserstoff an Palladium sowie auch mit den Entwässerungskurven der Kristallohydrate aufweist.

Nachtrag.

Während des Druckes sind folgende Versuche ausgeführt worden:

1. Die Punkte des unteren horizontalen Zweiges der Kurve sind in dem Sinne als reversibel definiert worden, dass die gleichen Werte erhalten werden gleichgültig, ob man die Kohle direkt bis zu einem bestimmten Druck evakuiert oder zuerst bis zum Hochvakuum evakuiert und nachher mit kleinen Mengen von Sauerstoff in Berührung bringt.

2. Wir haben in sämtlichen unseren Versuchen die Adsorption von Salzsäure durch Titration mit Methylorange als Indikator bestimmt, haben jedoch einige Punkte der beiden horizontalen Zweige der Kurve durch Titrationen mit Phenolphtalein geprüft ohne einen merklichen Unterschied der beiden Werte wahrzunehmen.

3. Die Adsorption der Salzsäure wurde bei Sauerstoffdruck von 2 Atm. untersucht, der Wert bleibt derselbe, wie für 1 Atm. Der obere Zweig behält daher seinen horizontalen Verlauf bis zum Sauerstoffdruck von 1500 mm.

---

[1]) v. NARAY SZABO, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924. [2]) Vgl. GARNER und MACKIE, J. chem. Soc. London **131**, 2451. 1927. **133**, 2870. 1928. TAYLOR und NEVILLE, J. Am. chem. Soc. **43**, 2055. 1921.

Moskau, Chemisch-Technische Hochschule.

April 1930.

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung“ zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung“, gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften liegt, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Festsetzung der Beträge beauftragt ist.

Diese Kommission ist zur Zeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; F. M. Jaeger; A. Smits; J. P. Wibaut, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die Betreffenden werden gebeten, einige Exemplare ihrer diesbezüglichen Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass diese Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung“ ausgeführt worden sind.

Die für das Jahr 1931 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1200 holländische Gulden. Bewerbungen sind eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zwecks, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen und der Gründe, weshalb die Betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: „Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het van 't Hoff-Fonds“, Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1930 eingelaufen und in lateinischen Buchstaben geschrieben sein.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung“
A. F. Holleman, Vorsitzender.
J. P. Wibaut, Schriftführer.

Bücherschau.

Leipziger Vorträge 1929. Dipolmoment und chemische Struktur, herausgegeben von P. Debye. VI + 134 Seiten. 8°. Hirzel, Leipzig 1929. Preis kartoniert M. 9.—.

Zum zweiten Male liegt eine Sammlung von Vorträgen vor, die in Leipzig im Rahmen einer Vortragswoche über ein eng begrenztes Thema gehalten worden sind. Es scheint in keiner Weise möglich, ein besseres Referat über das Bändchen zu geben, als es das Vorwort des Herausgebers darstellt, das in seinem wesentlichen Teil folgen möge:

„Sänger (Zürich) berichtet über seine Messungen an Gasen, die durch Verwendung der modernen technischen Hilfsmittel inzwischen einen hohen Vollkommenheitsgrad erreicht haben, wie sich das durch Vergleich mit den ebenfalls ausgezeichneten Messungen von Zahn (Princeton) und Stuart (Königsberg) ergibt. Daneben beanspruchen gerechterweise die Fortschritte, die Estermann (Hamburg) mit der Molekularstrahlmethode erreicht hat, und die durch einige schöne Aufnahmen illustriert werden, besonderes Interesse. Mit dem in letzter Zeit vielfach diskutierten Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur der Molekel und ihrer durch das Moment gemessenen elektrischen Dissymmetrie beschäftigen sich weitere Vorträge von Estermann und von Miss Sherill, die mit Errera (Brüssel) zusammen gearbeitet hat. Eine Vertiefung erfährt dasselbe Problem in dem Vortrage von Ebert (Würzburg) durch eine eingehende Diskussion des Einflusses, den die Beweglichkeit der Atome im Molekülgerüst haben wird. Das schwierige Gebiet der gegenseitigen molekularen Wirkungen und ihr Zusammenhang mit dem elektrischen Moment wird vom Standpunkte des Chemikers beleuchtet in einem Vortrage von W. Hückel (Freiburg) über Dipolmoment und Reaktionsgeschwindigkeit, während Errera in seinem Beitrage über Dipolmoment und Assoziation sich nach dem üblichen Empfinden wieder mehr auf physikalischem Gebiete bewegt. Ein Beitrag von K. L. Wolf (Karlsruhe) über die Absorptionsspektren bisubstituierter Benzole liefert von einem neuen Gesichtspunkte aus eine Ergänzung sowohl zu den Erfahrungen über die elektrischen Momente jener Körper, als auch zu dem Vortrage Hückels. Die Beweglichkeit der Atome in Kristallen unter dem Einfluss elektrischer Kräfte wird behandelt von Errera und von Høјendahl (Kopenhagen), wodurch in gewissem Sinne ein Gegenstück geliefert wird zu den sich scheinbar auf ganz anderem Gebiete bewegenden Ausführungen von Ebert. Welche Beziehungen zwischen der Grösse des Kerr-Effekts und dem Dipolmoment bestehen, wird von K. L. Wolf auseinandergesetzt, der damit erneut hervorhebt, wie durch Kombination von Kerr-Effekt und Dipolmessungen interessante Aufschlüsse über Bau und Beweglichkeit erhalten werden können. Schliesslich hatte Hund (Leipzig) die Freundlichkeit, das vorliegende Material zu beleuchten vom Standpunkte der modernen Quantentheorie. Freilich zeigt er, wie hier noch einige Arbeit geleistet werden muss, bevor die Durchrechnung der Ladungsverteilung selbst in einem so einfachen Molekül wie Chlorwasserstoff vollzogen sein wird. Aber der Weg ist klar vorgezeichnet und wird hoffentlich bald begangen werden. Bis dahin sind

indessen die notgedrungen etwas zu viel im alten Vorstellungskreis befangenen Überlegungen, die zur dreieckigen Struktur der Wassermolekel und der pyramidalen Struktur der Ammoniakmolekel führen, dennoch ohne Misstrauen zu betrachten."

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass das Buch in gleicher Weise sowohl für den Physiker als auch für den Chemiker von höchstem Interesse ist, wenn auch nicht verschwiegen werden soll, dass die Fülle des Gebotenen auf den etwas ferner Stehenden zunächst verwirrend wirken kann. Hier ist zur Einführung das ausgezeichnete Buch des Herausgebers über polare Molekeln ein sicherer Wegweiser. Wie der Herausgeber selbst betont, bietet die Lektüre manche wertvollen Anregungen zu weiteren Arbeiten. *v. Simson.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Abderhalden. Lieferung 322. Abt. IV, Teil 13, Heft 3. Angewandte chemische und physikalische Methoden. Quantitative Stoffwechseluntersuchungen (Ergänzung zu Abt. IV, Teil 10). J. L. Parkinson, London: Methoden zur Untersuchung des Energieumsatzes in Muskeln und Nerven. Ernst Abramson, Stockholm: Die Arbeitsmaschine Johanssons. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien. Preis M. 7.—.

Die Arbeit von Parkinson ist eine bis ins Einzelne gehende Darstellung der Methoden Hills und seines Londoner Laboratoriums zur Messung der Wärmebildung am isolierten Muskel und Nerven, sowie des Gaswechsels bei menschlicher Muskeltätigkeit. Insbesondere die genauen Vorschriften zur Herstellung, Eichung und Benutzung der hochempfindlichen Thermosäulen, die gestattet haben, die Wärme sogar bei der Erregungsleitung im Kaltblüternerven zu messen, werden vielen willkommen sein, ebenso wie die genaue Beschreibung der Hilfsapparate und aller zur Ausführung nötigen Versuchseinrichtungen, insbesondere der erforderlichen Eigenschaften der Galvanometer. Bisher fehlte es an einer solchen ausführlichen Veröffentlichung dieser wichtigen Methoden, durch die die Thermodynamik des Muskels vollständig erneuert werden konnte und die auch für andere physiologische und physikalisch-chemische Fragen von vielfacher Bedeutung sind. Es ist zu begrüssen, dass eine solche Darstellung jetzt (und zwar zuerst in deutscher Sprache) gegeben worden ist.

Im zweiten Teil dieses Aufsatzes werden die auf die menschliche Muskelarbeit anwendbaren Methoden beschrieben, insbesondere die Untersuchung des Gaswechsels und die originelle Geschwindigkeitsmessung an Schnelläufern. (Diese erhalten ein Gurt aus magnetisiertem Stahl umgeschnallt, während Drahtspulen in bestimmten Abständen längs der Bahn aufgestellt sind und der induzierte Stromstoss mittels Saitengalvanometers photographisch registriert wird.)

Der kürzere Aufsatz von E. Abramson behandelt die Arbeitsmaschine Johanssons, mit der beim Menschen sogenannte positive, negative und statische Arbeitsleistung registriert wird, wobei die erstere das Heben eines Gewichts, die zweite das Senken eines Gewichts und die dritte das Halten eines Gewichts bedeutet. Gleichzeitig kann auch die Spannung des Muskels gemessen und der Gaswechsel der Person bestimmt werden. *Otto Meyerhof.*

Vektoranalysis in ihren Grundzügen und wichtigsten physikalischen Anwendungen, von Arthur Haas. Zweite verbesserte Auflage. VI + 147 Seiten. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1929. Preis geb. M. 6.—.

Da der Verfasser die physikalischen Anwendungen in den Vordergrund stellt, so erscheint der übliche Aufbau der Vektoranalysis, bei welchem Vektoralgebra, Vektoranalysis im eigentlichen Sinne, d. h. die differentielle Veränderlichkeit der Vektoren im Felde, und Tensorrechnung aufeinander folgen, zwar immer noch als Grundzug der Darstellung, und diese drei Gebiete bilden demgemäss die drei ersten Kapitel. Aber die drei übrigen, Potentiale, Vektorwellen, Weltvektoren, lassen sich nicht mehr vollständig unter diese rein mathematischen Gesichtspunkte bringen. Die Potentiale erscheinen dabei zwar noch als eine spezielle Ausgestaltung der Vektorfelder, die nur ihrer physikalischen Wichtigkeit halber Behandlung in einem besonderen Kapitel erfahren. Aber die Wellenbewegungen und die Grundbegriffe der speziellen Relativitätstheorie in Minkowskischer Form stehen nur in einem verhältnismässig losen Zusammenhang mit der eigentlichen Vektorrechnung. Dies zeigt sich schon äusserlich in dem relativ spärlichen Gebrauch, der in den beiden Schlusskapiteln von der üblichen Bezeichnung von Vektoren mit deutschen Buchstaben gemacht wird. Wertvoll und wichtig vor allem für die in dem Buch selbst nicht behandelte allgemeine Relativitätstheorie ist die gelegentliche Erwähnung der Transformationseigenschaften der Vektoren und Tensoren. Zu ihrer Verdeutlichung wird sogar kurz auf Tensoren höherer Ordnung eingegangen, die sonst der elementaren Behandlung, die der Verfasser dem mathematischen Teil angedeihen lässt, etwas fern liegen. So reichhaltig in den meisten Punkten die Anwendungen auf Mechanik und Elektrodynamik sind, wird man vielleicht die elementarste Anwendung in der Statik vermissen, die eine so grosse praktische Wichtigkeit in der graphischen Statik erlangt hat. Auch die Wirbelfelder sind im Verhältnis zu den Potentialfeldern etwas kurz weggekommen, so dass die magnetischen, solenoidalen Felder in nicht ganz natürlicher Weise ihren Platz in dem Abschnitt über Potentialtheorie finden. Zweifellos aber wird das Buch dem Physiker einen schnellen und vergleichsweise bequemen Eingang auch zu schwierigeren, mathematisch-physikalischen Theorien wie derjenigen der Elastizität der festen und flüssigen Körper eröffnen. *Byk.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie